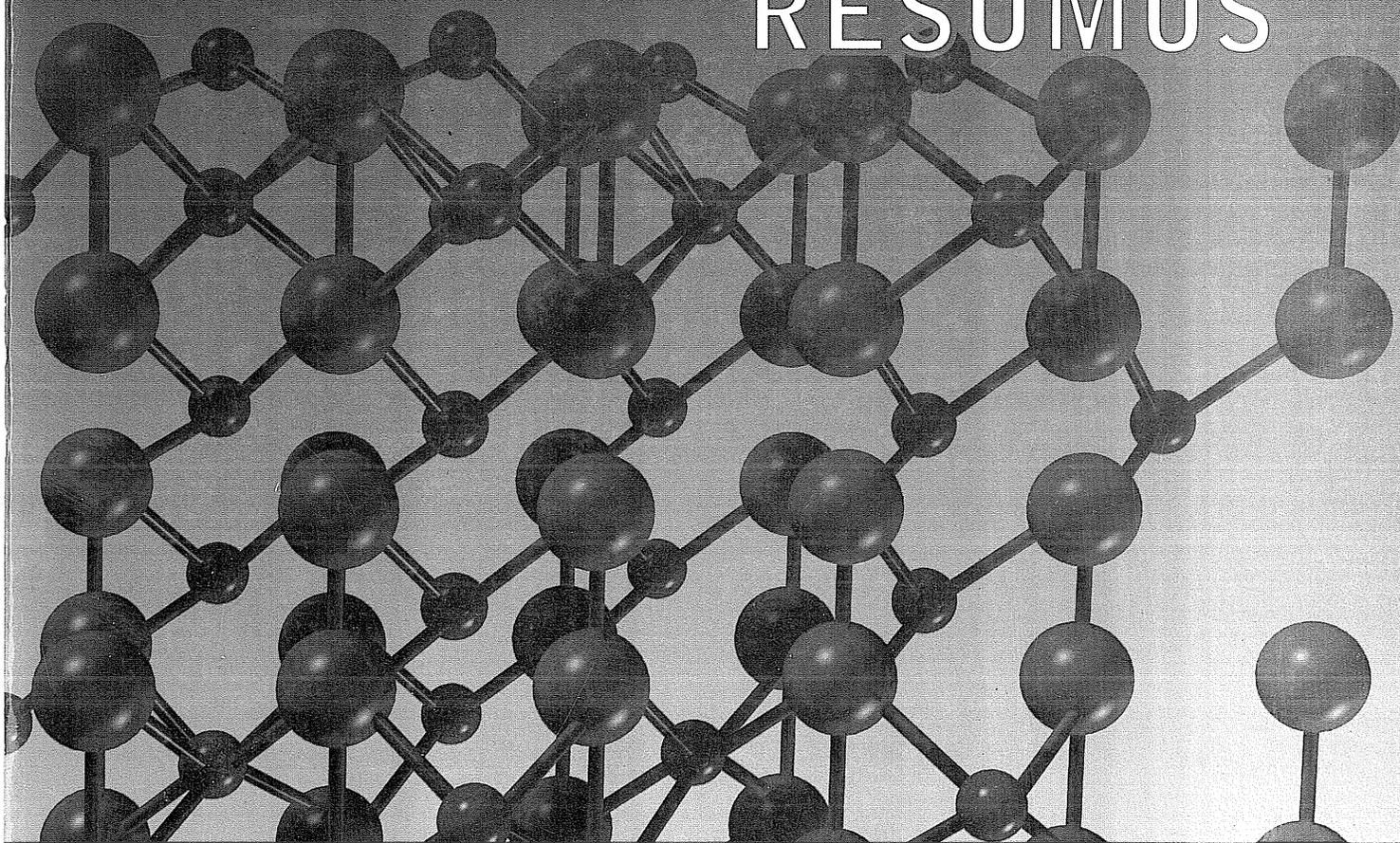


XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica

18 a 21 de novembro de 2007

Poços de Caldas - MG

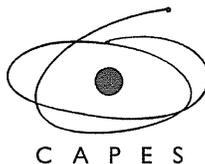
RESUMOS



Helô A. Duarte

XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica

Resumos



Apresentação

A trajetória do Simpósio Brasileiro de Química Teórica iniciou em 1979, quando os professores Marco Antônio Chaer Nascimento e Diana Guenzburger promoveram, nas dependências do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, a primeira edição deste encontro. O evento contou com a participação de aproximadamente 50 pesquisadores de diversas partes do país. O entusiasmo e a receptividade dos participantes foi tão marcante que resultou na realização do I Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT) no ano de 1981.

A organização do simpósio mobilizou a comunidade científica que promove o Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT) a cada dois anos em diferentes regiões do país. A denominação Química Teórica engloba, na realidade, uma área bastante ampla de estudos de estrutura eletrônica de átomos, moléculas, sólidos e à determinação de propriedades termodinâmicas de líquidos, resultado do desenvolvimento de modelos na interface mecânica estatística/mecânica quântica molecular.

Desde seu início, o Simpósio tem-se destacado pela qualidade dos trabalhos apresentados e a presença de importantes pesquisadores nacionais e internacionais. Além disso, incentiva a participação crescente de profissionais e alunos de pós-graduação e graduação de diferentes segmentos do meio científico nacional e internacional. Prova disso são os números de participação que aumentam a cada nova edição: I SBQT (50), II SBQT (100), III SBQT (113), IV SBQT (125), V SBQT (135), VI SBQT (160), VII SBQT (200), VIII SBQT (230), IX SBQT (360), X SBQT (310), XI SBQT (415), XII SBQT (370). Essa ampla participação tem contribuído significativamente na formação de novos pesquisadores, principalmente nas áreas de Química e Física Teóricas, com importantes desdobramentos nas áreas de Matemática e Computação.

A expressiva participação de pesquisadores e estudantes de várias partes do Brasil pode se comprovar na adesão de participantes da região Sudeste, dos estados do Rio Grande do Sul, Distrito Federal e Pernambuco, Sergipe, Paraíba, Amazonas, Espírito Santo e Goiás. A diversidade regional dos inscritos no SBQT comprova a repercussão positiva que este simpósio vem causando em todo o país e uma tendência clara de descentralização das pesquisas teóricas das grandes capitais.

O SBQT é o único evento que tem a publicação de seus proceedings em periódico indexado de circulação internacional e com arbitragem rigorosa por pares. A publicação dos Anais do SBQT iniciou-se com o VI SBQT, quando trabalhos completos apresentados no evento foram publicados no Journal of Molecular Structure (THEOCHEM). Este periódico foi utilizado para a publicação dos Anais do SBQT até o X SBQT. A partir do XI SBQT as publicações foram realizadas no International Journal of Quantum Chemistry. O livro de resumos garante a repercussão dos trabalhos apresentados no simpósio contribuindo para a divulgação da produção acadêmica de pesquisadores e estudantes. Boa leitura!

Comitê Organizador



Resumos

INFLUÊNCIA DA PERDA DE ÁGUA E DAS TENSÕES CONFINANTES NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DA ARGAMASSA DE ASSENTAMENTO PARA ALVENARIA ESTRUTURAL

C.S. Barbosa (1); J.B. Hanai (2); P.B. Lourenço (3); G. Mohamad (4)

(1) Doutorando, Escola de Engenharia de São Carlos – USP, claudius@sc.usp.br

(2) Professor Titular, Escola de Engenharia de São Carlos – USP, jghanai@sc.usp.br

(3) Professor Associado, Universidade do Minho, Portugal pbl@civil.uminho.pt

(4) Doutorando, Universidade do Minho, Portugal gihad@civil.uminho.pt

Resumo

Os ensaios padronizados com corpos-de-prova de argamassa não refletem as condições reais a que ela está sujeita na forma de junta de assentamento. O objetivo deste trabalho é verificar as alterações nas propriedades da argamassa no estado endurecido, geradas pela perda de água para o bloco de concreto durante o processo de cura. Analisa-se também o efeito de confinamento decorrente da maior deformabilidade da argamassa em relação ao bloco e da pequena espessura das juntas. Realizaram-se ensaios para obtenção das propriedades mecânicas da argamassa, segundo o método normalizado, e utilizando-se fôrmas absorventes. Ensaio à compressão triaxial complementam a parte experimental, apresentando-se também resultados de outros pesquisadores. Determinaram-se as características físicas da argamassa, tais como: massa específica, índice de absorção e índice de vazios, quando submetidas aos distintos processos de cura. Constatou-se uma clara tendência de modificação das propriedades físicas e mecânicas da argamassa causada pela perda de água para o bloco e devido ao efeito de confinamento. Essas alterações não são identificadas nos ensaios padronizados, o que pode acarretar imprecisões na interpretação do comportamento estrutural da alvenaria e na formulação de modelos matemáticos de cálculo.

Palavras-chave: argamassa de assentamento, alvenaria estrutural, propriedades mecânicas, perda de água, confinamento.

Abstract

The standardized assays with mortar specimens do not reflect the real conditions the one that it is subjects in the form of nesting meeting. The purpose of this work is to verify the alterations in the properties of the mortar in the hardened state, derivinf from the loss of water in the concrete block during the cure process. The effect of consequent confinement of the biggest deformability of the mortar in relation to the block and of the small thickness of the joints is also analyzed. Assays for attaining the mechanical properties of mortar were conducted, according to normalized method, and using absorbent molds. Assays to the triaxial compression complement the experimental part, also presented results from other researchers. The physical characteristics of the mortar were determined as: specific mass, absorption rate and void rate, when submitted to the distinct cure processes . A clear trend of modification of the physical and mechanical properties of the mortar caused by the loss of water for the which had block and to the confinement effect was evidenced. These alterations are not identified in the standardized assays, which it can cause imprecise interpretation of the structural behavior of the masonry and the formularization of mathematical calculation models.

Keywords: nesting mortar , structural masonry, mechanical properties, water loss , confinement.

CHEMICAL SPECIATION OF Co(II) IN AQUEOUS SOLUTION – A DFT STUDY

Heitor Avelino de Abreu(PQ)* and Hélio Anderson Duarte(PQ)

*abreuheitor@gmail.com

Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica – GPQIT – Dep. de Química/ICEx – Universidade Federal de Minas Gerais

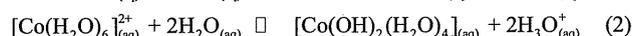
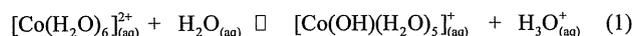
Key-Words: DFT, cobalt, chemical speciation

Introduction

Cobalt may enter the environment from both natural sources and human activities. Cobalt is an essential element, required for good health in animals and humans, however, in large quantities it can be toxic. For example, a biochemically important cobalt compound is vitamin B12 or cyanocobalmin. However, harmful health effects can occur when people is excessively exposed to cobalt. Serious effects on the lungs have been reported such as asthma, pneumonia, and wheezing. Therefore, the understanding of the chemical speciation of Co(II) in aqueous solution is quite important for both biological and chemical aspects.

Results and Discussion

Density Functional Calculations (DFT) were performed in order to analyze the distinct species hydro/hydroxo formed by the Co(II) cation in aqueous medium and its hydrolysis process. Different electronic states and tautomers of all species arising from the Co(II) hydrolysis have been calculated. The PCM-UAHF continuum solvent model was used to obtain the free energy of solvation in water for all the studied species. Reactions 1 – 4 represent the hydrolysis processes analyzed in this work.



PBE/TZVP level of theory was used together the PCM-UAHF solvation model to describe our system. This methodology has already been used successfully in early works.^{1,2}

Using the thermodynamic data obtained and applying equation 5 it was possible to estimate the deprotonation constant values from equations 1-4, respectively.

$$\Delta G^{\text{TOTAL}} = \Delta E^{\text{ele}} + \Delta G^{\text{therm}} + \Delta G^{\text{solv}} \quad (5)$$

Figure 1 shows the estimated values of the $-\log \beta$ obtained in this work versus the Gibbs free energy of the deprotonation processes of Co(II). In this figure are shown both the experimental and the

calculated values. The predicted values follow the same trends of the experimental data. The error bars is around 4 kcal.mol^{-1} , except the predicted value for the third pKa which is about 12 kcal.mol^{-1} smaller. Modeling this hydrolysis step ($[\text{Co}(\text{OH})_3]^-$) is quite demanding due to the fact that the water molecules are weakly bound to the metal center and, consequently, they are labile groups. It means that the correct description of this species has to take into account the dynamics of the system. Notwithstanding, we have shown that the $[\text{Co}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ model correct represents the third pKa of the system.

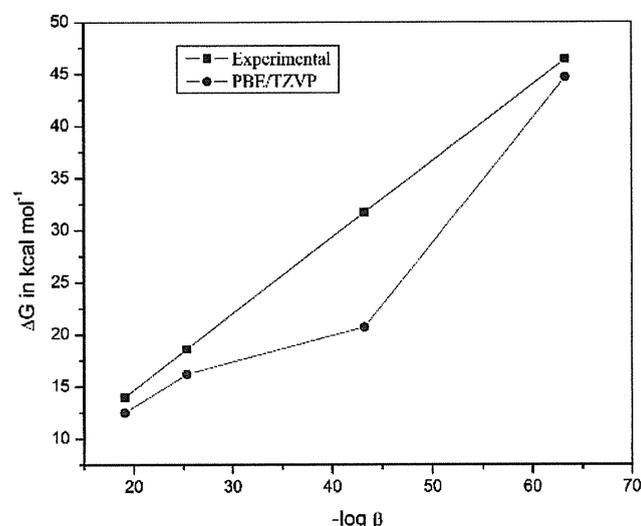


Figure 1. Comparison between the theoretically estimated Gibbs free energy of Co(II) and the respective experimental value.

Conclusions

PBE/TZVP-PCM-UAHF level of theory was able to correctly describe the Co^{2+} hydrolysis, as it has been shown for other metal ions^{1,2}. Geometrical and electronic properties of all species formed have been analyzed and will be discussed in detail.

Acknowledgments

FAPEMIG, CNPq, CAPES

¹ De Abreu, H. A.; Guimarães, L. and Duarte, H. A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7713.

² Guimarães, L.; De Abreu, H. A. and Duarte, H. A. *Chem. Phys.* **2007**, *333*, 10.

THEORETICAL INVESTIGATION OF THE OXIDANT ACTIVITY OF BERGENIN

¹Heitor Avelino de Abreu (PQ)*, ²Izandina Aparecida S. Lago (PQ), ¹Antônio Flávio de C. Alcântara (PQ) and ¹Hélio Anderson Duarte (PQ)

*abreuheitor@gmail.com

¹ Departamento de Química/ICEx – Universidade Federal de Minas Gerais – Belo Horizonte – Minas Gerais

² Curso de Pós-Grad. em Química de Produtos Naturais, Universidade Federal do Amazonas – Manaus - Amazonas

Key-Words: Bergenin, DFT, oxidant activity

Introduction

Bergenin, a natural isocoumarin, has been isolated from a variety of plants and was reported to exhibit several biological activities, such as hepatoprotective, antihepatotoxicity on carbon tetrachloride-intoxicated hepatocytes, antifungal and anti-HIV. It is known that the hepatoprotective activity of bergenin is increased in derivate esters, mainly in acetyl-bergenins.^{1,2} However, there is no investigation about molecular properties, antioxidant properties and the hepatotoxic mechanism of bergenin. Recently we have carried out some experiments to test the bergenin activity with ·OH species.³ Figure 1 shows the structure of bergenin. This is a theoretical study intended to determine the preferential bergenin sites for its oxidation.

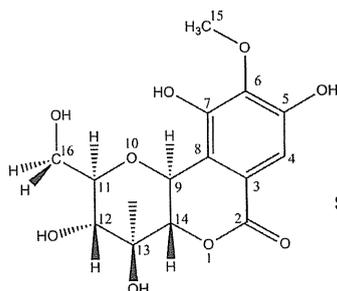


Figure 1. Chemical structure of (+)-bergenin.

Results e Discussion

DFT calculations using PBE/6-311++G(d,p) theory level were performed in Gaussian03 program package in order to describe the structures of bergenin and its radical species. It was studied the reactions between bergenin and four different radicals: ·CCl₃, ·H, ·OH and ·CH₃. It was also considered six different sites in bergenin containing hydroxyl or metoxy groups in order to react with the radical groups. The groups considered are those attached to the carbons C-5, C-6, C-7, C-12, C-13, and C-16, generating the radical species **O5**, **O6**, **O7**, **O12**, and **O13**, respectively.

PCM/UAHF solvation continuum model was applied to estimate the solvation energy in aqueous medium, the HF/6-31+G(d) level of theory was used in single point calculations under the optimized structures.

The free reaction energies (ΔG) of the radicalar bergenin species formation have been calculated.

Table 1 contains the reactions studied and the ΔG for the reactions with radicals ·OH and ·CCl₃.

Table 1. Free reaction energies for the bergenin oxidation reaction with ·OH and ·CCl₃ radicals.

Reactions	$\Delta G / \text{kcal.mol}^{-1}$	
	Radicals	
	·OH	·CCl ₃
bergenin + Rad → O5 + HRad	-37.78	-10.93
bergenin + Rad → O6 + CH ₃ Rad	-48.26	-38.35
bergenin + Rad → O7 + HRad	-36.98	-10.13
bergenin + Rad → O12 + HRad	-62.47	-35.62
bergenin + Rad → O13 + HRad	-21.58	5.27
bergenin + Rad → O16 + HRad	-21.05	5.81

From Table 1, it is possible to note that the two most favorable processes are those that form **O6** and **O12**, since the free reaction energy is exothermic.

One could argue that the mechanism involved can have energy barriers preventing the reaction to occur. It has been observed experimentally that ·OH and ·CCl₃ reacts with bergenin. Furthermore, the mechanism of these reactions in aqueous solution involves probably several different channels. One needs to sample all of them in order to predict the kinetics of these reactions. The simple PCM/UAHF solvation model can correctly predict the contribution of the solvation energy to the ΔG of the reaction, since the specific interactions of the solvent with the solute, that are neglected in this model, are similar in the reactants and products and, consequently, cancelled, as it has been observed in other works.

Conclusions

In this work we have observed two preferential oxidation sites in bergenin (**O6** and **O12**). Energetics of the processes can be useful to better understand the oxidation process with different reactants. Thermodynamic properties and molecular orbital aspects will be discussed in details.

Acknowledgments

FAPEMIG, CNPq and CAPES

¹ Miyamoto, K.; Murayama, T.; Hatano, T.; Yoshida, T.; Okuda, T.; *Basic Life Sci.* **1999**, *66*, 643.

² Madusolumuo, M. A.; Okoye, J. S. C.; *Med. Sci. Res.* **1995**, *23*, 443.

³ Lago, I.A.S., De Abreu, H. A., Duarte, H. A. and Alcântara, A.F.C. *in preparation.*

AB INITIO SYSTEMATIC STUDY OF TRIALKYLPHOSPHINE OXIDES STRUCTURES

Eudes E. Fileti^{1*} (PQ), Thaciana Malaspina² (PQ) and Luciano T. Costa² (PQ)
fileti@ufabc.edu.br

1) CCNH, Universidade Federal do ABC, Santo André, SP, CEP 09210-270

2) Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, CP 26077, CEP 05513-970

Palavras Chave: *Trialkylphosphine oxides, ab initio, stability, vibrational frequencies.*

Introduction

Trialkylphosphine oxides (TRPO) are chemical compounds of prime interest for industrial applications as well as in organic chemistry. In fact, TRPO are widely used in solvent extraction, a primary technology employed for the separation of transuranics and hazardous metal ions from waste solutions¹. More recently TRPO, mainly tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO) and tri-*n*-butylphosphine oxide (TBPO), has been used in the synthetic preparation of nanocrystals, working as a capping ligand for quantum dots (e.g. CdSe quantum dots). In these cases, it stabilizes the nanoparticles in organic solvents preventing an irreversible aggregation of the nanocrystals². To our knowledge very few computational studies of these systems have been performed. Here, we present a DFT study of the structural and vibrational properties of the most used trialkylphosphine oxides.

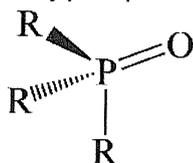


Figure: General structure of the phosphine oxides, TRPO, ($R_3P=O$)

Results and Discussion

Full equilibrium geometry of each trialkylphosphine oxide (TRPO) were performed by the density functional theory DFT (B3LYP). Structures of four TRPO have been determined: TMPO (methyl; $R=CH_3$), TEPO (ethyl; $R=CH_3CH_2$), TBPO (*n*-butyl; $R=CH_3(CH_2)_3$) and TOPO (*n*-octyl; $R=CH_3(CH_2)_7$). In case of TMPO an analysis of the minimum basis set for convergence of the properties related to P=O bond was performed. A total of 8 basis set were used increasing. Vibrational frequencies were calculated for all molecules to ensure that structure is in fact a minimum of the potential surface energy. The structure of the dimers of the TRPO was also studied and their relative binding energy was

evaluated. Gaussian 03 program was employed in all calculations.

We have study the single structure of the TMPO (C_{3v} symmetry), two isomers of the TEPO (C_3 and

C_s symmetries), three isomers of the TBPO (two of C_3 and one of C_s symmetries) and 3 isomers of the TOPO (two of C_3 and one of C_s symmetries). It is

interesting to observe that the isomers considered here are relate only to the possible conformations for *n*-alkyl group. That is, we are not considering isomers of the type *iso*, *sec* or *terc*.

Conclusions

Overall the value for total (E) and relative energies (ΔE) of the shape Y is systematically more stable than other forms. In the case of TEPO, the Y shape is only 0.4kcal/mol more stable the T shape. For the TBPO, the Y shape is more stable by 1.6 kcal/mol in relation to T form and 4.6 kcal/mol in relation to S form. For the TOPO the Y shape is more stable by 1.6kcal/mol in relation to T form and 18.0kcal/mol in relation to S form.

Acknowledgements

The financial support of the FAPESP and CNPq is greatly acknowledged. EEF thanks Dr. G. Dalpian for useful suggestions.

¹ Paiva A P and Malik P, J.Radioanal.Nucl.Ch. **261**, 485 (2004).

² Lorenz J K and Ellis A B, J.Am.Chem.Soc. **120**, 10970 (1998).

NOVO COMPLEXO DE EURÓPIO COM 2,4,6-TRICLOROFENIL ACETOACETATO: UM ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL

Ana Paula Souza (PG)*, Severino Alves Júnior (PQ) e Oscar Loureiro Malta (PQ)

anasouza.quimica@yahoo.com.br

Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Química Fundamental, 50670-901, Recife, PE.

Palavras Chave: európio, intensidades f-f, Sparkle.

Introdução

O estudo das propriedades espectroscópicas de complexos de íons lantanídeos tem sido um desafio para químicos experimentais e teóricos. [1]. A modelagem de complexos de európio tem auxiliado nos cálculos envolvendo as intensidades f-f e o campo ligante, principalmente quando a estrutura cristalográfica do composto não foi determinada. Neste trabalho, foram realizados cálculos dos parâmetros de intensidades e do espectro de absorção teórico a partir da geometria otimizada pelo modelo SMCL [2], *Sparkle Model for the Calculations of Lanthanide Complexes*, implementado no programa MOPAC93r2. O espectro eletrônico foi calculado utilizando o método INDO/S-CI [3], *Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopic-Configuration Interaction*, implementado no programa ZINDO.

Resultados e Discussão

O complexo $[\text{Eu}(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{OH}$, onde TMA = 2,4,6-triclorofenil acetoacetato, foi sintetizado e a partir dos resultados da caracterização sua fórmula molecular foi proposta. A geometria otimizada pelo modelo Sparkle classificou o complexo como pertencendo ao grupo de simetria C_1 , corroborando com a relação das intensidades das transições (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$)/(${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) que é bem menor que 1, como é esperado para baixas simetrias (Figura 1).

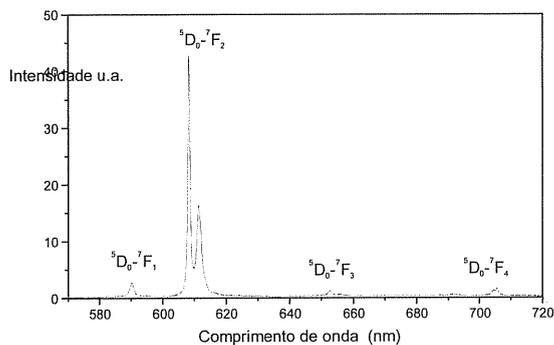


Figura 1. Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{OH}$.

O espectro de absorção teórico está em boa concordância com o experimental (Figura 2), apresentando mesmo número de bandas.

Os parâmetros de intensidades teóricos estão de acordo com os experimentais (Tabela 1).

Tabela 1. Parâmetros de intensidades Ω_2 e Ω_4 das transições 4f-4f no complexo de európio em unidades de 10^{-20} cm^2 .

complexo	Ω_2 exp.	Ω_4 exp.	Ω_2 teor.	Ω_4 teor.
$[\text{Eu}(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{OH}$	17,8	4,4	17,6	3,2

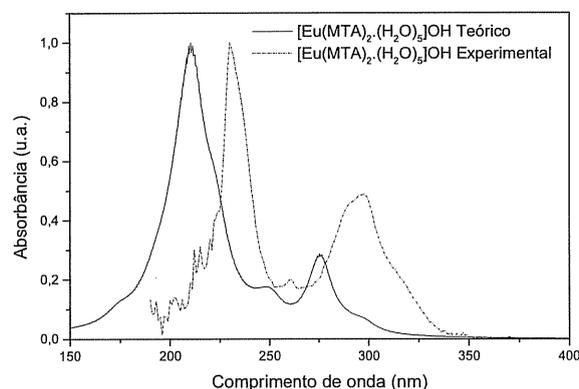


Figura 2. Espectros de absorção teórico dado pelo modelo SMCL e experimental do complexo $[\text{Eu}(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{OH}$.

Conclusões

O complexo $[\text{Eu}(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{OH}$ apresentou as transições características do íon Eu^{+3} . O európio no complexo está em um ambiente de baixa simetria. A concordância entre os espectros de absorção teórico e experimental sugere que a estrutura molecular provavelmente está correta. Os parâmetros de intensidades teóricos estão em concordância com os experimentais, estes resultados mostram que o íon európio está em um ambiente polarizável.

Agradecimentos

CNPq, RENAMI e IMMC.

¹ Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donegá, C. M.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P. A.; Silva Jr., E. F. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165-195.

² R. O. Freire, G. B. Rocha, A. M. Simas, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3299.

³ J. E. Ridley, M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **1976**, *42*, 223.

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE PRODAN EM VÁRIOS SOLVENTES: UM ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL.

Cíntia C. Vequi-Suplicy* (PG), Kaline Coutinho (PQ), Maria Teresa M. Lamy (PQ)

cintia@if.usp.br

Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

Palavras Chave: Prodan, solvatochromismo, efeito de solvente, modelo contínuo PCM, modelo discreto, QM/MM.

Introdução

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico e experimental sobre as propriedades de estruturais e eletrônicas da sonda fluorescente Prodan (6-propionil-2-dimetilamino-naftaleno). Foram determinados a geometria, o dipolo e as energias de absorção eletrônica. Para a interação com o solvente foram usados o modelo contínuo (PCM) e o modelo explícito com um método híbrido QM/MM.

Resultados e Discussão

Através da análise de energia, dipolo e principalmente através da comparação com a geometria experimental medida com raio- $x^{[1]}$, determinamos que a geometria que melhor descreve essa molécula é a otimizada com o método B3LYP/6-31G*.

Ao se colocar os diferentes solventes (água, DMSO, acetonitrila, diclorometano, clorobenzeno e ciclohexano) com o modelo PCM não observamos diferenças significativas na geometria e no dipolo, porém observamos diferenças nas transições eletrônicas (calculadas com INDO/CIS). Na figura 1 estão mostradas essa transição experimental^[2] e calculadas para os vários solventes.

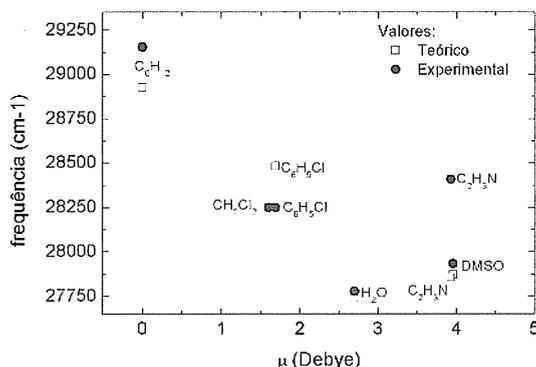


Figura 1: Valores experimentais e teóricos para a frequência de transição em relação ao dipolo de cada solvente.

Com objetivo de melhorar os resultados obtidos nos diferentes solventes, um modelo discreto de solvente foi usado, através do procedimento seqüencial de simulações computacionais e cálculos quânticos^[3]. Na tabela 1, estão apresentados os deslocamentos da transição

eletrônica para todos os métodos de cálculos utilizados.

Tabela 1: Valores de deslocamento da transição eletrônica em Diclorometano comparativamente a diferentes solventes: água (A), DMSO (B), Acetonitrila (C), Clorobenzeno (D), Ciclohexano (E) obtidos experimentalmente e com os diferentes modelo: contínuo PCM e explícito levando em conta a primeira e segunda camadas de solvatação como carga pontuais (1e2PC) e a primeira camada com as moléculas de solvente e a segunda como cargas pontuais (1M+2PC).

cm ⁻¹	A	B	C	D	E
Exp.	-471	-316	161	0	906
PCM	-509	-378	-393	233	678
1e2PC	-89	-	19	-	193
1M+2PC	-49	-	-498	-	96

Analisando a tabela 1 verificamos que o modelo discreto apresenta valores ainda mais discrepantes em relação aos experimentais. Isso nos levou a reavaliar o modelo de potencial de interação para o Prodan e verificar que a polarização do soluto é importante e não estava sendo incluída devido a resultados com PCM mostrarem sua pouca relevância. Desta forma, verificamos que o solvente altera o dipolo de 6,10D do Prodan isolado para ~10D em água e ~8D em acetonitrila.

Conclusões

Até o presente momento foi possível concluir que o Prodan apresenta geometria plana no estado fundamental e que o modelo discreto de solvente descreve melhor as interações soluto-solvente, mostrando que quanto mais polar o solvente maior a polarização do meio no soluto. As energias das transições para o modelo discreto com os novos dipolos estão sendo calculadas.

Agradecimentos

Agradecimento ao apoio financeiro da FAPESP, do Instituto de Física da USP e CNPq/Renami.

1. Ilich, P.; Prendergast, F.G.; *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 4441.
2. Lobo, B.C.; Abelt, C.J.; *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 10938.
3. Coutinho, K.; Canuto, S.; Zerner, M.C.; *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 9874.

MECHANISM FOR THE HYDROLYSIS AND ALCOHOLYSIS OF ALKOXYSILANES: MODEL SYSTEMS FOR SOL-GEL PROCESSES.

Thaciana Malaspina^{1*} (PQ), José M. Riveros¹ (PQ) *thaciana@iq.usp.br

1) Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, CP 26077, CEP 05513-970

Palavras Chave: Alcoxilanes, hydrolysis, sol-gel-process.

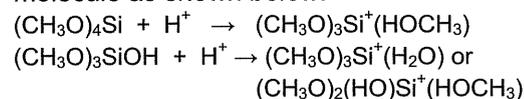
Introduction

Hydrolysis reactions of alcoxysilanes are responsible for the initial stages of sol-gel processes that lead to deposition of SiO₂ and the formation of silicon-containing condensations products. Understanding the mechanisms of these reactions is a subject of great interest in order to control the formation of tailor-made new materials. Because the equivalent of acid- and base-catalyzed hydrolysis can be experimentally characterized by gas-phase ion chemistry techniques, our initial motivation was to understand the solvation-free process. We were particularly interested in the acid-catalyzed process because it is unclear whether this type of hydrolysis proceeds by a stepwise or a synchronous mechanism. In this study, a full theoretical characterization of this process is reported using Si(OCH₃)₄ as our model system.

Results and Discussion

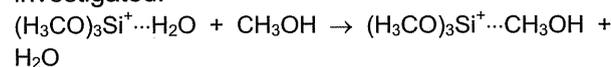
Preliminary calculations were carried out to establish the structures and energetics resulting from protonation Si(OCH₃)₄ and (HO)Si(OCH₃)₃. Full geometry optimization were obtained using density functional theory at the B3LYP level with a 6-311+G(d,p) basis set. The Gaussian 03 program was employed in all calculations. Vibrational frequencies were calculated for all species to characterize the calculated structures as true minima or transition states on the potential surface energy.

Protonation of (CH₃O)₄Si and (CH₃O)₃SiOH yields structures that are best described as silyl ions bound either to a methanol or a water molecule as shown below.



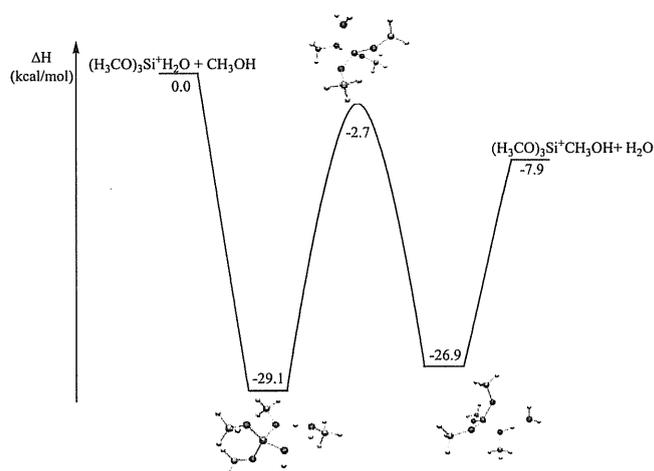
The energetics for the processes above yield the proton affinities for these species, and have been calculated to be 200 kcal/mol for (CH₃O)₄Si and 198 kcal/mol and 192 kcal/mol for (CH₃O)₃SiOH for protonation at OMe and at OH respectively.

In the gas-phase, methanolysis of [(CH₃O)₃SiOH]⁺H⁺ is the exothermic process and the energy surface of this reaction was investigated.



Starting with the OH protonated substrate, the reaction is well represented by a double well potential surface where the initial complex involves a proton-bound dimer between the protonated alcoxysilane and methanol. Reaction then proceeds through a well characterized transition state that is identified as attack on Si in the equatorial plane of a near-trigonal bipyramid structure.

The calculated general energy profile for the reaction is shown below along with the structures for entrance and exit complexes and the transition state.



The calculated energy profile agrees with the fact that these reactions are facile in the gas-phase.

Conclusions

The present calculations reveal that the gas-phase hydrolysis reaction of alcoxysilanes under acidic conditions is better represented as a solvent exchange reaction of a solvated silyl cation. These are highly electrophilic species that can coordinate strongly to Lewis bases. Furthermore, our work reveals that the hydrolysis reaction proceeds in a concerted fashion and not through a stable intermediate.

Acknowledgements

This work was supported by PRONEX-FAPESP, CNPq, AFOSR and the Millenium Institute for Complex Material, Phase 2. We thank Raquel Rainone for some of the experimental results.

CÁLCULOS DE AFINIDADES ELETRÔNICA E POR PRÓTON USANDO BASES COM PSEUDOPOTENCIAL E MÉTODO CCSD(T)

Nelson H. Morgon (PQ)* - morgon@iqm.unicamp.br

Instituto de Química – UNICAMP; Cx. Postal 6154 – Campinas, SP – CEP 13084-862.

Palavras Chave: Afinidades eletrônica e por próton, CCSD(T), bases com pseudopotencial.

Introdução

A afinidade eletrônica (AE) de uma dada espécie química é a energia cedida quando o composto neutro em fase gasosa ganha um elétron extra para formar um íon carregado negativamente, segundo a reação: $A(g) + e^- = A^-(g)$ $\Delta_r H^\circ = AE$. Já as reações de transferência de próton estão relacionadas intimamente com a afinidade por próton (AP) e são de grande importância em química e em processos bioquímicos, neste caso incluem-se a maioria das reações catalisadas enzimaticamente. A próton afinidade para a reação $A^-(g) + H^+(g) = AH(g)$ a uma temperatura T é definida como o negativo da entalpia de reação, ou seja, $PA = -\Delta_r H = \Delta(E) + RT$. A energia total para moléculas poliatômicas pode ser aproximada em termos das componentes de rotação, translação, vibração e eletrônica: $E(T) = E_{rot}(T) + E_{trans}(T) + E_{vib}(T) + ZPE + E_{eletr}$. A AE e a AP são propriedades difíceis de serem medidas experimentalmente. No caso de estimativas através de cálculos teóricos, a principal dificuldade é a correta descrição da energia, sendo necessárias metodologias que incluem conjuntos de funções de base completos com métodos altamente correlacionados, o que necessariamente implica em altos custos computacionais, principalmente quando o tamanho dos sistemas estudados é relativamente grande e estes envolvem átomos a partir do 3^o período da tabela.

Resultados e Discussão

Neste trabalho aplicamos uma estratégia desenvolvida para o estudo teórico de AE e AP¹ em uma série de moléculas utilizando cálculos CCSD(T) e CR-CCSD(T) com base ajustadas com pseudopotencial SBKJ - B0, e acrescidas com funções difusas (s, p) e de polarização (d, f) – B1. Todos os cálculos foram feitos usando o programa GAMESS/2007(R1)³, à exceção dos sistemas contendo camada aberta, onde os cálculos CCSD(T) foram obtidos com GAUSSIAN03/B04⁴. O procedimento envolve as etapas de: **a)** otimização da geometria e análise vibracional usando o método HF com base B0; **b)** reotimização através de cálculos MP2/B0; **c)** obtenção de energias com CCSD(T)/B0 ou CR-CCSD(T)/B0 e MP2/B1. A expressão final de energia, por exemplo, para AP é dada por:

$$E[CR-CCSD(T)/B1] \sim E[CR-CCSD(T)/B0] + E[MP2/B1] - E[MP2/B0] + ZPE[HF/B0] \quad (1)$$

Os resultados calculados das afinidades eletrônica e por próton para alguns sistemas estão nas Tabelas 1 e 2, respectivamente e como pode ser observado na maioria dos casos encontram-se dentro do erro experimental.

Tabela 1. Valores de AE (eV) calculado e experimental para alguns sistemas selecionados.

Sistema	AE _{CALC} (Eq. 1)	AE _{EXPER} ^(a)
F	3,39	3,40±0,01
CCl ₃	2,19	2,173±0,097
CBr ₃	2,56	2,57±0,12
Br	3,39	3,3630 ± 0,0030

^(a) <http://webbook.nist.gov>

Tabela 2. Valores de AP (kJ/mol) calculado e experimental para alguns sistemas selecionados.

Sistema	AE _{CALC} (Eq. 1)	AP _{EXPER} ^(a)
I ⁻	1315,1	1315
CHClBr ⁻	1563,4	1560±13
CH ₂ =C(Me)CH ₂ ⁻	163,5	1644±13
Acetamida,2,2,2-tricloro	1493,6	1436±8,8

^(a) <http://webbook.nist.gov>

Conclusões

Embora os resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2 referem-se a alguns sistemas, foram estudados 31 compostos contendo átomos de H, C, N, O, F, Cl, Br e I, e a diferença entre os valores calculados e os experimentais ficou em média 0,1 para a AE e 4,5 kJ/mol para a AP, mostrando ser a metodologia empregada confiável. Numa comparação com cálculos G2 e G3, a técnica mostrou-se ainda mais vantajosa em relação ao tempo de processamento computacional, principalmente para sistemas contendo Cl, Br ou I, onde o pseudopotencial tem efeito significativo.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq (471159/2006-9 e 305325/2006-0) e à FAPESP (2006/04228-2) pelo apoio financeiro.

¹Morgon, N. H. *Intern. J. Quantum Chem.* **2006**, *103* (13), 2658.

²Morgon, N. H. *J Phys Chem A* **1995**, *99*, 17832.

³<http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS>

⁴<http://www.gaussian.c>

STUDY OF AS(III) ADSORPTION ON GIBBSITE USING THE DFTB METHOD

Augusto F. Oliveira¹ (PG)*, Hélio A. Duarte¹ (PQ)¹Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica (GPQIT), DQ/ICEx – UFMG – Belo Horizonte, MG – Brazil. augustof@ufmg.br

Keywords: arsenic, gibbsite, adsorption, DFTB.

Introduction

Arsenic is one of the heavy elements that are harmful to the health and, consequently, have environment implications. It has attracted the attention of environmentalists due to its high mobility, toxicity and broad distribution. Although anthropogenic activities – e.g., mining – have added important impact, most of the environmental problems related to arsenic is due to its natural mobilization, especially as As(III).

Immobilization of arsenic can be achieved, among other ways, by adsorbing it on minerals such as gibbsite, γ -Al(OH)₃, which is a major component of bauxite and has expressive surface area.

In the present work we investigate the adsorption of H₃AsO₃ on gibbsite using the density-functional based tight-binding method (DFTB)¹, implemented in the DFTB+ code².

DFTB is a simplification of the Kohn-Sham (KS) density-functional method by means of tight-binding-like approximations and minimal atomic basis sets.

The adsorption complexes were modeled using finite cluster as well as periodic slab models. All geometries were relaxed with the conjugate gradient algorithm until the forces were $3 \cdot 10^{-4}$ a.u. or less.

Results and Discussion

Monodentate-mononuclear (*mm*), monodentate-binuclear (*mb*), bidentate-mononuclear (*bm*) and bidentate-binuclear (*bb*) adsorption complexes (figure 1) have been modeled using a finite cluster and a periodic slab model (figure 2). In figure 1 the hydrogen atoms between parentheses are present when adsorption occurs by a non-dissociative (*nd*) mechanism, whereas they are absent when an Arrhenius acid-base (*ab*) adsorption takes place. Both mechanisms were considered in this work.

Considering a 10 kcal·mol⁻¹ accuracy for DFTB, our results point *nd-bb* and *ab-bb* among the most energetically favored complexes for both, cluster and slab models. In the cluster, *ab-mm* was also low in energy, whereas *nd-bm* was the third most stable structure for the slab model.

Concerning geometry, experimental EXAFS measurements³ have pointed the As-Al and As-O distances to be 3.00 Å and 1.78 Å. With the cluster model we find *nd-bb* to agree well with these values, however, when going to the periodic slab its As-Al distance becomes 0.54 Å higher than EXAFS

measurements, while the *nd-bm* reaches a good agreement with the experiment. The *ab-bb* adsorbate presents nearly the same As-Al and As-O interatomic distances in both models: 3.27 and 1.80 Å, respectively, which are reasonably close to the experimental values.

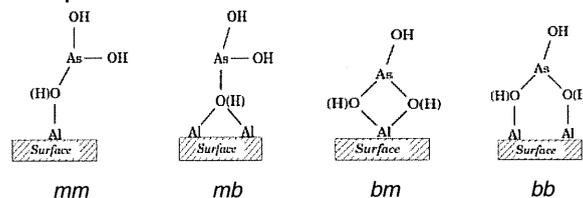


Figure 1. Coordination modes of the As(III) on gibbsite.

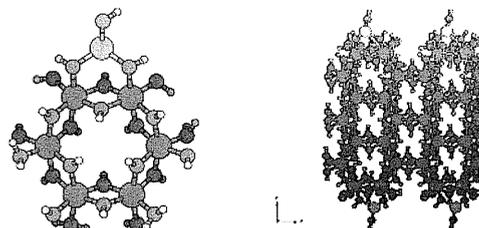


Figure 2. Cluster and periodic slab models of gibbsite surface with *nd-bb* adsorbate.

Conclusions

Among the complexes with the lowest energies, *ab-bb* is the only one which showed essentially the same geometric parameters in both surface models used. Moreover, the As-Al and As-O distances found in *ab-bb* reasonably agree with experimental EXAFS data.

However, the geometric variation observed for the complexes when going from the cluster to the periodic slab model suggest that either long range surface effects strongly influence the geometry or there are several close energy minima for our models.

In order to increase the reliability of our conclusions, molecular dynamics calculations, also using DFTB method, are currently being executed.

Acknowledgements

CNPq, CAPES and FAPEMIG.

¹ Frauenheim, T.; Seifert, G.; Elstner, M.; et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 3015.

² Aradi, B.; Houradine, B.; Koehler, Ch. and Frauenheim, Th. *J. Phys. Chem. A* **2007**, to be published.

³ Ladeira, A. C. Q. and Ciminelli, V. S. T. unpublished results.

THE ELECTRONIC WETTING BEHAVIOR OF WATER ON THE FULLERENE SURFACE UNDER AMBIENT CONDITIONS.

Roberto Rivelino¹(PQ)*, Fernando de Brito Mota¹(PQ). Email: rivelino@ufba.br

¹Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40210-340 Salvador, BA, Brazil

Palavras Chave: Fullerene, Thermal effects, Band gap, MC/QM simulation

Introduction

In this work we examine the electronic properties of the hydrated C_{60} fullerene under ambient conditions using a sequential Monte Carlo/quantum mechanics (MC/QM) simulation. In our procedure, the average electronic properties of the first hydration shell of C_{60} equilibrate for ca. 40 uncorrelated configurations of the fullerene aqueous solution. We obtain a systematic red-shift of 0.8 eV in the band gap of the hydrated system, which is mainly attributed to the thermal fluctuations of the aqueous environment.

Results and Discussion

As calculated from the simulation, 63 water molecules on average are present in each configuration representing the first solvation shell of fullerene, i.e., our system of interest corresponds to structurally different clusters of the $C_{60}@H_2O_{63}$ type (Figure 1). This result is rather similar to that obtained in our previous investigation using the SPC potential for describing the aqueous medium; although the hydrating water molecules form a more well ordered shell around C_{60} with the TIP5P model. After the MC simulation, the electronic calculations are performed at the DFT level.

By using the MC/DFT procedure, the average band gap of the hydrated system is calculated as 1.07 ± 0.28 eV with LDA and 1.11 ± 0.31 eV with GGA. The two levels of DFT also give good estimates for the HOMO-LUMO gap of C_{60} in vacuum, i.e., 1.88 and 1.86 eV, respectively. For comparison, this energy gap determined for C_{60} aggregates from direct forbidden optical transitions data is 1.77 eV. The hydrated system displays a systematic red-shift of 0.8 eV from the isolated fullerene at 0 K using LDA or GGA approaches. This coincidence for both DFT levels clearly ensures that we are dealing with converged results. However, this shift is not an effect caused by the polarization of the surrounding solvent on the solute. Instead, the main contribution for this shift is due to structural fluctuations of the hydrating water around C_{60} at room temperature.

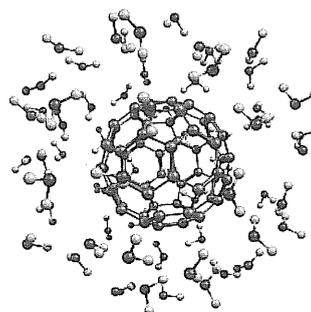


Figure 1. Snapshot of the first hydration shell of C_{60} .

Conclusions

We have used a very efficient sequential MC/DFT scheme to examine the effects of hydration on the electronic properties of C_{60} under ambient conditions. The structures of the hydrated fullerene are properly generated by atomistic MC simulation using a realistic LJ potential. In this sense, our procedure avoids the lack of dispersion energy inherent to ab initio molecular dynamics simulations based on DFT. The fact also in our favor is that, at finite temperature, dispersion interactions play a much smaller role in the stability of the two subsystems. Then, we obtain reliable average electronic properties of the hydrated system, converging rapid and systematically with LDA or GGA calculations.

Acknowledgment

This work has been partially supported by Fapesb and CNPq.

¹ Rivelino, R.; Maniero, A. M.; Prudente, F. V.; Costa, L. S. *Carbon* **2006**, *44*, 2925.

² Rivelino, R.; de Brito Mota, F. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1526.

³ Scharff, P.; Risch, K.; Carta-Abelmann, L.; Dmytuk, I. M.; et al. *Carbon* **2004**, *42*, 1203.

⁴ Sayes, C. M.; Fortner, J. D.; Guo, W.; Lyon, D.; Boyd, A. M.; et al. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1881.

A INFLUÊNCIA DE UM BOM CONJUNTO DE FUNÇÕES DE BASE, CORRELAÇÃO ELETRÔNICA E DO FATOR DE CONVERGÊNCIA EM PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES PARA A MOLÉCULA DE HF.

Diego F. da S. Paschoal¹(IC)*, Hélio F. Dos Santos¹(PQ), Marcello F. Costa¹ (PQ)

*diego_paschoal@yahoo.com.br

¹NEQC: Núcleo de Estudos em Química Computacional, Departamento de Química – ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora.

Palavras Chave: *ab initio*, funções de base, polarizabilidade, hiperpolarizabilidade, momento de dipolo.

Introdução

Propriedades elétricas, como polarizabilidade e hiperpolarizabilidades, são fortemente dependentes do método utilizado. Nesse contexto, métodos altamente correlacionados com funções de base estendidas fornecem, na maioria das situações, resultados satisfatórios. Entretanto, esses níveis de teoria são restritos a sistemas pequenos. Uma alternativa no sentido de dimensionar o custo e benefício do nível de teoria, é balancear a base de funções. Neste trabalho estudamos a molécula de HF, utilizando um conjunto de funções de base EPR-III*, ajustado para reproduzir propriedades como momento de dipolo, polarizabilidade e hiperpolarizabilidade. A influência da correlação eletrônica e do fator de convergência no cálculo SCF das energias foram também analisados, realizando cálculos em diversos níveis de teoria; HF, MP2, MP3, MP4(SDQ), CCSD e CCSD(T).

Resultados e Discussão

Foi utilizado o conjunto de funções de base EPR-III*, com a inclusão de funções primitivas extras, cujos expoentes são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Expoentes das funções primitivas acrescentadas no conjunto de funções de base EPR-III para o F e para o H.

H	$\xi_p = 0,103$		
F	$\xi_d = 12,978$	$\xi_d = 1,736$	$\xi_d = 0,096$
	$\xi_d = 0,301$	$\xi_f = 0,1765$	

Nosso estudo mostra a importância da otimização da função de base, não só com o objetivo de obter um baixo valor de energia, como também na obtenção das propriedades de interesse. Na Tabela 2 é mostrado o valor das propriedades elétricas calculadas nos níveis Hartree-Fock e CCSD(T). O melhor resultado obtido na referência [1] foi com um conjunto de 174 funções de base. Mostramos que com um conjunto menor de funções de base (87 funções de base), conseguimos reproduzir as propriedades de interesse com um menor custo

computacional. Podemos notar também uma pequena diferença dos valores com a inclusão da correlação eletrônica.

A contribuição vibracional para a polarizabilidade total foi também calculada, uma vez que esta é importante para a descrição correta das propriedades desejadas^{2,3}, como a polarizabilidade média e a anisotropia. Como pode ser visto na Tabela 2, os resultados também estão em excelente acordo com os relatados na referência [1].

Tabela 2. Valores para as contribuições vibracional e eletrônica da polarizabilidade total, polarizabilidade média e anisotropia. Os valores apresentados entre parênteses são referentes aos obtidos na referência [1].

Método	α_{zz}^e	α_{zz}^v	α_{zz}	$\langle \alpha^e \rangle$	$\Delta \alpha^e$
HF	5.548 (5.750)	0.222 -	5.770 -	4.810 (4.910)	1.107 (1.270)
CCSDT	6.590 (6.360)	0.160 -	6.750 -	5.823 (5.600)	1.150 (1.140)

* v = vibracional; e = eletrônica

Conclusões

Nosso trabalho apresenta um estudo bem delineado de propriedades elétricas para a molécula de HF. Os resultados obtidos estão próximos aos valores teóricos encontrados na literatura com um conjunto de funções de base bem menor que o reportado na mesma. Estas propriedades são muito sensíveis à aplicação de campos elétricos e ao fator de convergência SCF. Serão mostrados também, valores obtidos para o momento de dipolo e primeira hiperpolarizabilidade.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG.

¹ Maroulis, G.; Journal of Molecular Structure, **2003**, 633, 177-197.

² Costa, M. F.; Ribeiro, M. C. C., Quím. Nova, **2006**, Vol. 29, No. 6, 1266-1269.

QSAR MULTIVARIADO DE INIBIDORES DE HIV-INTEGRASE: CARBOXAMIDAS.

Eduardo Borges de Melo^{1,2} (PG), Márcia Miguel Castro Ferreira¹ (PQ)*.

¹Inst. De Química/UNICAMP; ²Farmácia/Univ. Est. do Oeste do Paraná (UNIOESTE). *marcia@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: HIV, AIDS, integrase, QSAR, PLS.

Introdução

Apesar dos avanços no tratamento da AIDS, ainda há grande necessidade de novos anti-retrovirais para o combate a infecção pelo HIV. Um dos novos alvos terapêuticos em estudo é a enzima HIV-integrase, uma das três enzimas virais essenciais ao ciclo replicativo do HIV¹.

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo QSAR com um conjunto de 33 carboxamidas (fig. 1) descritas por Petrocchi *et al*² como inibidoras *in vitro* da reação de transferência de fita promovida pela HIV-integrase.

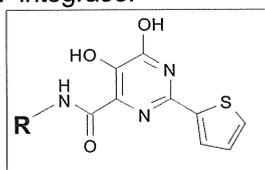


Figura 1. Estrutura básica das carboxamidas. R = grupos aromáticos diversos

Os arquivos de entrada foram construídos a partir do arquivo DOTRUZ obtido no CSD³ e otimizadas por MM+ no HyperChem 7, seguido de otimização pelos métodos AM1 e *Ab initio* - HF/6-31G* no GAUSSIAN 03. Dos arquivos de saída foram obtidos descritores eletrônicos e termodinâmicos.

Parâmetros estéricos, de solubilidade e topológicos foram obtidos de vários programas, totalizando 87 variáveis. A seleção foi realizada pela matriz de correlação e pela Análise Hierárquica de Agrupamentos, HCA. Para a construção dos modelos foi utilizado método de Mínimos Quadrados Parciais, PLS, nos dados autoescalados.

Resultados e Discussão

O melhor modelo com 4 variáveis latentes (LVs), 59,88% de informação total e um *outlier* retirado, apresentou SECV de 0,6661, Rcal 0,9055 e Rval 0,7969. As LVs foram formadas pelos descritores apresentados na tabela 1.

Para previsão foi utilizado um conjunto de cinco compostos selecionados dentre aqueles que apresentaram *Leverage* baixo e resíduos de *Student* variados. O erro médio de previsão foi de 10,98% (Rprev 0,9235) o que foi considerado aceitável para um modelo de QSAR. Os resultados são detalhados na tabela 2.

Dentre as variáveis selecionadas, estão a razão de aromaticidade do substituinte R (ArRatio_R) destaca-se, pois fortalece a hipótese de uma importante interação hidrofóbica aromática nesta região⁴. A presença da carga parcial do oxigênio (qO1) que, quanto mais negativa, mais potente o

Tabela 1. Descritores selecionados, vetores de regressão (VR), LV's e contribuição específica de cada descritor em cada LV

Descritores	VR	LV1	LV2	LV3	LV4
Parachor	0,4641	0,6586	-0,1099	-0,4528	-0,2001
X2Av	0,1810	0,0201	0,2585	-0,1081	0,8278
Ovalidade	0,2552	0,2309	-0,1415	0,3929	0,1389
ArRatio_R	0,4716	0,3504	0,1849	0,6000	-0,2640
V_ASA	0,3508	0,2141	0,3724	0,0763	0,0883
CF	-0,4251	-0,4209	-0,1597	0,2210	-0,1934
HOMO	0,1819	0,3510	0,4450	-0,0184	0,1168
qO1	-0,3540	-0,1399	0,6456	-0,0872	0,1244
qC1	0,1651	0,1549	-0,2965	0,4542	0,3339

Tabela 2. Resultado da previsão do modelo

Composto*	pIC50 medido	pIC50 previsto	Resíduo	Erro (%)
4	7,07	6,53	0,53	7,56
15	7,70	6,77	0,93	12,05
17	4,78	6,05	-1,27	26,57
22	5,60	5,94	-0,34	6,02
36	6,79	6,61	0,18	2,69

*numeração dos compostos é a mesma utilizada na ref. 2.

inibidor, fortalece a hipótese⁵ do mecanismo de ação envolver coordenação com o cofator metálico Mg⁺². A presença do HOMO (energia do orbital molecular ocupado de maior energia) também fortalece a hipótese do ataque nucleofílico ao Mg⁺². Também há grande destaque para os descritores estéricos, indicando que o tamanho/forma dos inibidores influenciam a atividade.

Conclusões

Pode-se concluir que os resultados fortalecem algumas das hipóteses sobre o mecanismo de ação dos inibidores de HIV-integrase. Porém, os fatores estéricos também têm grande influência, aumentando a importância da forma ou flexibilidade do sítio-ativo.

Agradecimentos

FAPESP (M.M.C.F.) e UNIOESTE (E.B.M.)

¹ Melo, E. B. et al. *Quím. Nova.* **2006**, *29*, 555.

² Petrocchi, A. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 350.

³ Arquivo DOTRUZ. In Cambridge Structural Database. Versão 5.27 (novembro de 2005) + 1 atualização.

⁴ Barreca, M.L. et al. *ARKIVOC* **2006**, *7*, 224.

⁵ Parril, A. L. et al. In Cundari, T.R. (Ed). *Computational Organometallic Chemistry*. 2001; New York: Marcel Dekker.

ANÁLISE CONFORMACIONAL E INTERAÇÕES ESTEREOELETRÔNICAS EM MONO-HALOACETONAS E TIOACETONAS

Jakelyne V. Coelho^a (IC), Felipe R. Souza^a (IC), Matheus P. Freitas^{a,*} (PQ).

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, C.P. 3037, 37200-000, Lavras, MG – Brasil.

e-mail: matheus@ufla.br

Palavras Chave: análise conformacional, hiperconjugação, halo-acetonas, halo-tioacetonas

Introdução

Cetonas e tioacetonas α -substituídas são modelos úteis para avaliar efeitos que governam os equilíbrios conformacionais de moléculas mais complexas.

O objetivo desse trabalho é avaliar teoricamente os efeitos que regem o equilíbrio conformacional de acetonas e tioacetonas mono-halossustituídas, bem como comparar o efeito entre os halogênios (F, Cl, Br e I) e entre os sistemas C=O e C=S no isomerismo rotacional.

Resultados e Discussão

Os rotâmeros mais estáveis dos compostos em estudo foram determinados a partir dos mínimos nas superfícies de energia potencial (Fig. 1 e 2), obtidas em nível B3LYP/6-31g(d,p), (B3LYP/LANL2DZ para I). Os cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian 03W.¹ Otimizações para os rotâmeros *cis* e *gauche* (*cis* e *anti* para os derivados de F) foram realizadas em nível B3LYP/aug-cc-pVTZ (aug-cc-pVTZ-PP para I), fornecendo as diferenças de energia da Tabela 1.

Tabela 1: ΔE_{c-g} (kcal mol⁻¹) para os compostos em estudo ΔE_{c-a} para os derivados de flúor.

	F	Cl	Br	I
Cetonas	2,32	1,47	1,58	1,81
Tioacetonas	1,83	1,56	1,54	3,93

Pelas PES, pode-se observar que o mínimo de energia global desloca, tanto nas acetonas como nas tioacetonas, para um menor ângulo diedro X-C-C=Y (X = halogênio, Y = O/S), de acordo com o tamanho do halogênio. Isto se deve às repulsões γ entre CH₃ e halogênio, isto é, quanto maior o halogênio, maior será a repulsão com o grupo metila e, portanto, menor $\theta_{X-C-C=Y}$. Adicionalmente, quanto mais próximo de 90° for $\theta_{X-C-C=Y}$, mais efetivo será o *overlap* entre os orbitais σ_{C-X} e $\pi^*_{C=Y}$. Esta interação atrativa (hiperconjugação) favorece a forma *gauche* e é mais favorável na ordem I>Br>Cl>F. Cálculos NBO² suportam essas hipóteses, mostrando uma crescente energia de hiperconjugação $\sigma_{C-X} \rightarrow \pi^*_{C=Y}$ na ordem I>Br>Cl>F. No caso dos derivados de flúor, uma interação LP_F $\rightarrow\sigma^*_{C-H}$ (metila) (ligação de H intramolecular) estabiliza a forma *anti*.

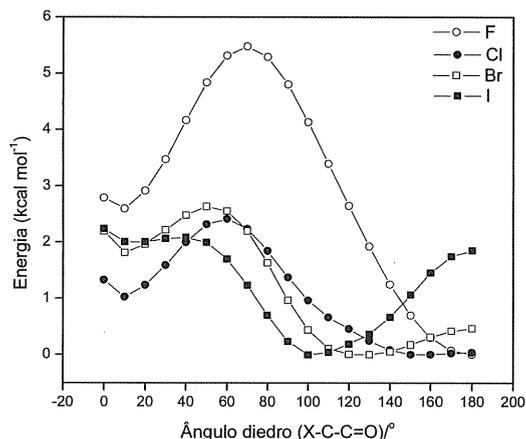


Figura 1. PES para as halo-acetonas.

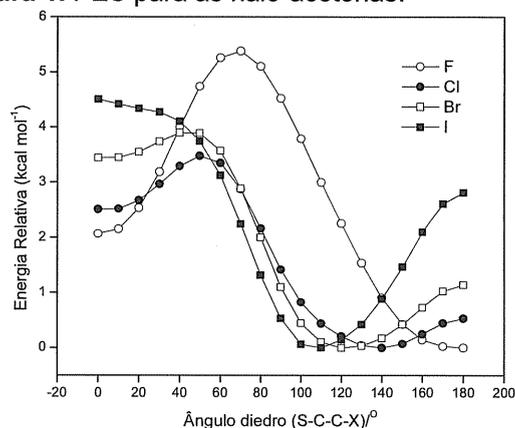


Figura 2. PES para as halo-tioacetonas

Pelos resultados da Tabela 1, observa-se que os equilíbrios conformacionais de cetonas e tioacetonas têm perfis similares quando X = F, Cl e Br. Porém, quando X = I, a forma *gauche* na tioacetona é muito mais estabilizada do que na acetona, devido à grande repulsão entre S e I na forma *cis* e à importante interação hiperconjugativa $\sigma_{C-I} \rightarrow \pi^*_{C=S}$ (9,06 kcal mol⁻¹, contra 7,83 kcal mol⁻¹ na acetona).

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG pela bolsa de IC e apoio financeiro (CEX 415/06).

¹ Frisch, M. J. *et al.* Gaussian 03W, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.

² Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F. NBO Version 3.1.

CALCULATIONS OF OPTICAL ROTATION FROM DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Antônio Canal Neto* (PQ), Reinaldo Centoducatte (PQ), and Francisco Elias Jorge (PQ)

Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, 29060-900 Vitória, Espírito Santo

*canal@cce.ufes.br

Keywords: optical rotation, density functional theory, Gaussian basis sets.

Introduction

Optical rotation (OR) is measured routinely for liquid samples in the visible spectral region. In principle, the sign and magnitude of observed optical rotation should contain the information about absolute stereochemistry of the molecular under consideration. Theoretical methods that are able to assist the experimental research in this field are therefore of high importance.

In this work, we examine the performance of widely used density functional theory (DFT) methods in extreme cases, the theoretical prediction of the frequency dependent ORs of the three organic molecules presented in Fig. 1. Previous experiences^{1,2} have shown that large systematic deviations between the calculated and the experimental ORs occur for these molecules. Comparison of Hartree-Fock (HF) and DFT calculations permits the significance of correlation to be assessed. In addition, study of the dependence of OR with the geometry is reported.

Results and Discussion

The HF and DFT calculations of OR ($[\alpha]_D$) were carried out using the time-dependent HF (TDHF) and time-dependent DFT (TDDFT) methodologies. All calculations were performed using the GAUSSIAN 03 program. Origin-independence of OR is ensured by the use of gauge-invariant atomic orbitals (GIAOs). The calculations have been carried out using the augmented double zeta plus polarization functions (ADZP) basis set³.

Table I displays sodium D line specific rotations ($[\alpha]_D$) for molecules 1, 2, and 3 calculated at the TDHF and TDDFT levels of theory. Various functionals were used. Comparison with experimental data^{1,4} and with other theoretical results^{1,2} reported in the literature is done.

A comparison of the OR values in Table I indicates the following: i) except for the G96PW91/ADZP, B3PW91/ADZP, B3LYP/6-311++G(2d,2p), SIC/Vp, and HF/ADZP models, the sign of the OR is always predicted correctly, ii) significant differences between theory and experiment indicating deficiencies of some theoretical approaches are found mainly for molecule 1, iii) for 1 and 3, all theoretical values when compared with the corresponding

experimental values are underestimate, whereas for 2 the opposite occurs,

iv) the best mean absolute deviations among theoretical and experimental results were obtained with the B3LYP and B3P86/ADZP models [71.9 and 70.8⁰/(dm.g/cm³), respectively].

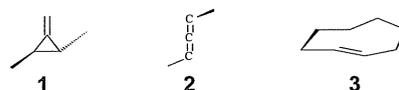


Figure 1. Stereochemical configurations.

Table I. Variation of $[\alpha]_D^a$ with density functional for molecules 1, 2, and 3.

Method ^b	1	2	3
B1LYP/ADZP	16.55	115.96	288.22
B3P86/ADZP	1.38	113.59	306.47
B3PW91/ADZP	-1.57	131.95	300.93
B3LYP/ADZP	17.73	117.96	291.09
G96PW91/ADZP	-32.64	160.24	318.06
MPW1PW91/ADZP	2.17	128.02	296.68
PBE1PBE/ADZP	10.60	131.07	303.07
HF/ADZP	-13.84	118.84	292.61
SIC/Vp ²	-43.9	181.3	294.2
B3LYP/6-311++G(2d,2p) ¹	-11.49	117.32	-
Expt. ^{1,4}	57.6	81.0	430.0

^a Values of $[\alpha]_D$ are in deg/(dm.g/cm³).

^b Calculated at the B3LYP/6-311G** geometry.

Conclusions

The ADZP basis sets³ and a wide variety of functionals were used to calculate ORs of three rigid chiral molecules. Our results show the importance of the choice of functional and equilibrium geometry in calculating OR. The B3LYP functional appears to be the most appropriate to calculate OR. The structure must be minimized at a high computational level and almost indistinguishable from that used to compute OR.

Acknowledgements

CAPES

¹ Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Cheeseman, J. R. and Frisch, M. J. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 5356.

² Autschbach, J.; Patchkovskii, S.; Ziegler, T.; van Gisbergen, S. J. A. and Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 581.

³ Canal Neto, A.; Muniz, E. P.; Centoducatte, R. and Jorge, F. E. *J. Mol. Structure (Theochem)* **2005**, 718, 219.

⁴ Grimme, S. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 339, 380.

BROOKS TERM: LINK BETWEEN AD HOC AND AB INITIO TREATMENTS OF ORBITAL MAGNETISM WITHIN DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Juliana M. Morbec^{1*} (PG), Klaus Capelle¹ (PQ)

¹ Departamento de Física e Informática, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 369, 13560-970, São Carlos, SP, Brazil

* jmorbec@yahoo.com.br

Orbital magnetism, density functional theory, Brooks term, strong magnetic field.

Introduction

Electronic-structure calculations for magnetic systems are commonly performed within the framework of spin density functional theory (SDFT).¹ However, since SDFT accounts only for spin polarization, these calculations give the orbital magnetic moment induced by spin-orbit coupling, up to 50% too small compared to experiment.²

An alternative to solve this problem consist in including the so-called Brooks term or orbital polarization term^{3,4} in the SDFT Kohn-Sham Hamiltonian. This procedure has improved the description of magnetic properties of solids. Nevertheless, the Brooks term is not an explicit density functional and its inclusion in SDFT calculations is not based on a Hohenberg-Kohn theorem.

In the present work, this term is deduced from current density functional theory (CDFT),^{5,6} thus establishing a link between the treatment of orbital magnetism using the Brooks term and that using CDFT. This link provides a theoretical foundation for the use of the Brooks term in Kohn-Sham calculations, and establishes this term as an approximation to the CDFT exchange-correlation functional.

Current Density Functional Theory

Density Functional Theory (DFT)⁷ is a formulation of many-body quantum theory which provides a systematic way to map the many-body problem onto a single-body problem, treating the electronic density $n(\mathbf{r})$ as principal variable. Practical DFT consists in the selfconsistent solution of nonlinear equations of independent particles (the Kohn-Sham equations) that replace the linear equation of interacting particles (Schrödinger equation).

The success of DFT has had in calculations of the electronic structure of materials stimulates attempts to apply its formalism to more general systems, for example systems in the presence of strong magnetic fields. However, the original formulation of DFT is

unable to treat the interaction of magnetic fields with electrons because the original Hohenberg-Kohn theorem does not hold in the presence of magnetic fields.

To treat with external magnetic fields, two generalizations of DFT were developed: SDFT¹ and CDFT.^{5,6} SDFT deals with the interaction of magnetic fields with electronic spin, by including the Zeeman term in the Hamiltonian and considering the ground-state observables as functionals of the charge density $n(\mathbf{r})$ and spin-magnetization density $\mathbf{m}(\mathbf{r})$. CDFT takes into account the coupling of the magnetic field to the orbital currents and establishes that ground-state observables are functionals of the charge density $n(\mathbf{r})$ and paramagnetic current density $\mathbf{j}_p(\mathbf{r})$. Therefore, CDFT is a promising approach to treat systems in the presence of strong magnetic field.

The Brooks term

For systems where the orbital magnetism is due to an open d-electron shell, the Brooks term describes a shift in orbital energy in terms of a Racah parameter⁸ and the average orbital angular moment for the m_s -spin subsystem.

Since CDFT treat the orbital magnetism in open-shell atoms, the aim of this present work is to establish a relation between the operator that corresponds to this energy shift and the CDFT Hamiltonian.

Acknowledgments

This work is supported by FAPESP and CNPq.

¹ von Barth, U.; Hedin, L. *J. Phys. C* **1972**, *5*, 1629.

² Ebert, H.; Strange, P.; Gyorffy, B. L. *J. Phys. F* **1988**, *18*, L135.

³ Brooks, M. S. S. *Physica B* **1985**, *130*, 6.

⁴ Eriksson, O.; Johansson, B.; Brooks, M. S. S. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7311.

⁵ Vignale, G.; Rasolt, M. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 2360.

⁶ Vignale, G.; Rasolt, M. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 10685.

⁷ Kohn, W. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 1253.

⁸ Racah, G. *Phys. Rev.* **1942**, *42*, 438.

ESTUDO COMPARATIVO DA ESTABILIDADE TERMODINÂMICA DE ISÔMEROS DA GLUTATIONA EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO QM/MM SEQUENCIAL.

Fábio Pedrucci (IC), Eduardo de Faria Franca (PG) e Luiz Carlos Gomide Freitas* (PQ).

Laboratório de Química Teórica, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos. Caixa Postal 676, 13565-905 - São Carlos – SP – Brasil. * gomide@dq.ufscar.br

Palavras Chave: Glutaciona, QM/MM Sequencial, Dinâmica Molecular, Calor de Formação, Energia de Solvatação.

Introdução

Glutaciona é um tripeptídeo hidrossolúvel linear constituído pelos aminoácidos glicina, ácido glutâmico e cisteína, com importante função antioxidante. Apresenta-se nas formas reduzidas, GSH, e oxidada, GSSG, sendo esta obtida através de uma ligação S-S envolvendo grupos –S-H das cisteínas. O inusitado é que no tripeptídeo utilizado na natureza, a adição da cisteína é realizada através do radical do ácido glutâmico, dando origem ao isômero natural, em contraposição ao aqui denominado canônico, obtido através da ligação peptídica normal¹. Objetivando comparar a estabilidade termodinâmica destes compostos, realizamos simulações de dinâmica molecular com GROMACS²/OPLS³ para gerar conformações do isômero natural e do canônico da glutaciona em fase aquosa. Geometrias destes tripeptídeos foram utilizadas para calcular calor de formação e energia livre de hidratação com o programa AMSOL⁴. Estes e outros resultados foram utilizados para comparar a estabilidade relativa das formas natural e canônica do tripeptídeo em solução aquosa. Na Figura 1 apresentamos geometrias da forma canônica e natural destes tripeptídeos,

Resultados e Discussão

Valores médios obtidos para o calor de formação e energia livre de hidratação das duas formas de glutaciona são apresentados abaixo,

Calor de Formação ΔH_f

Glutaciona Natural: -195 kcal/mol

Glutaciona Canônica: -170 kcal/mol

Energia Livre de Solvatação, ΔG_f

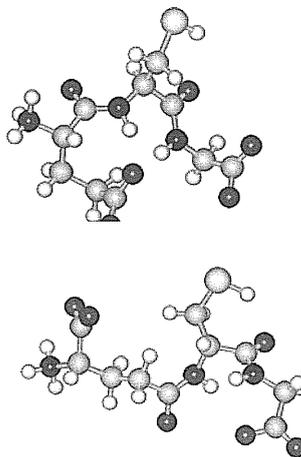
Glutaciona Natural: -120 kcal/mol

Glutaciona Canônica -155 kcal/mol

Definindo a energia total como a soma ($\Delta H_f + \Delta G_f$), observa-se que a forma canônica é 10kcal/mol mais estável em solução. Os valores de RMSD obtidos foram de 0.19 nm (natural) e de 0.23 nm (canônica), o que permite inferir que existe pouca diferença na flexibilidade destas duas cadeias em solução. Logo, a predominância da forma natural nos processos bioquímicos deve

estar relacionada com outros fatores que não a estabilidade termodinâmica em solução. Uma possível explicação pode estar na ação de enzimas proteolíticas.

Figura 1: Glutaciona Canônica (acima) e Natural (abaixo)



Conclusões

Resultados termodinâmicos obtidos com QM/MM sequencial para o isômero canônico e o natural da Glutaciona não são conclusivos para explicar a predominância do isômero natural nos processos bioquímicos. Dados recentes indicam que peptídeos pequenos são destruídos por enzimas proteolíticas. Logo, diferenças estruturais inerentes ao isômero natural devem dificultar o reconhecimento do mesmo pelas peptases intracelulares e, conseqüentemente, viabilizando a utilização deste tripeptídeo nos processos bioquímicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e CNPq pelo auxílio financeiro.

¹ "Biochemistry", L. Stryer, W.H. Freeman, NY (1988)

² GROMACS, <http://www.gromacs.org>;

³ OPLS, <http://zarbi.chem.yale.edu>

⁴ AMSOL, <http://comp.chem.umn.edu/amsol/>

THE ISOTOPIC DIPOLE MOMENT OF MONODEUTERATED WATER

*Denise Assafrão¹ (PG), José Rachid Mohallem¹ (Pq)

¹Laboratório de Átomos e Moléculas Especiais,² Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais
dassafrao@fisica.ufmg.br

Palavras Chave: Isotopic Dipole Moments, Monodeuterated Water.

Introduction

The observation of deuterated molecules, the so called hydrogen isotopologues, has received much attention in astrophysics and has been important in many other fields of molecular sciences.

An adiabatic variational approximation [1] is used here to study the monodeuterated water molecule, HDO, accounting for the isotopic effect. The isotopic dipole moment, pointing from D to H, is then calculated for the first time, yielding $(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ Debye, being helpful in the interpretation of experiments [2].

Results

To calibrate our approach, we started calculating the isotopic dipole moment of HD on different levels of electronic calculations. The first tests show us a small variation with methods, namely SDCI, MP2 and CCSD. On the other hand, we noted a strong dependence on the basis set. We verified that no single basis set can account for the exact behavior of μ versus R , reported in Thorson et al [3] and Ford and Browne [4], for all R . We thus designed a special basis set to reproduce the behavior of $\mu(R)$ around the equilibrium geometry, see figure 1.

We then turn to HDO, performing SDCI, MP2 and CCSD calculations of its dipole moment pointing from D to H. We use our designed basis set for H and D, and the aug-cc-pVTZ [5] basis set for oxygen. As shown in figure 2, the atomic coordinates were taken with the oxygen atom at the origin and the two hydrogen isotopes in the ZX plane, Z being the symmetry axis of H₂O. For the equilibrium geometry of HDO obtained here, that is, $\theta = 104.3^\circ$, $ROH = 1.822$ a.u. and $ROD = 1.821$ a.u., we found the CISD value of $\mu_x = 1.468 \times 10^{-3}$ Debye. Considering the difference of about 3% from SDCI to CCSD or MP2, as showed in the figure 3, and assuming an identical basis set error as for HD, yielding a total error of 6%, we propose $\mu_x = (1.5 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ Debye as the isotopic dipole moment of HDO at equilibrium geometry, about twice as large as that for HD.

¹ Gonçalves, C. P. and Mohallem, J. R., J. Comput. Chem., 25 (2004) 1736.

² Assafrão D. and Mohallem J. R., J Phys B: At. Mol. Opt. Phys. 40 (2007) F85.

³ Thorson W R, Choi J H and Knudson S K Phys. Rev. A 31 (1985) 22

⁴ Ford A L and Browne J C Phys. Rev A 16 (1977) 1922

⁵ Coutinho K, Guedes R C, Costa Cabral B J and Canuto S Chem. Phys. Lett 369 (2003) 345

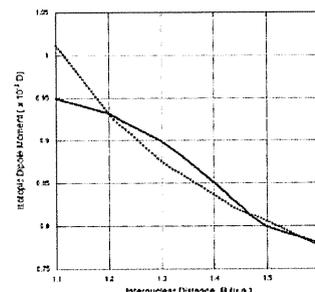


Figure 1. Comparison of the isotopic dipole moment of HD obtained in this work (continuous line) and the exact calculation (dotted) [4].

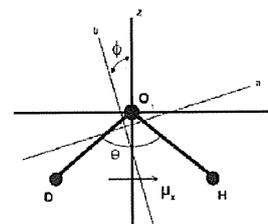


Figure 2. The HDO molecule with the coordinate frame XY used in this work and the a and b inertial axes considered in experiments. The isotopic dipole moment μ_x is also shown (not to scale)

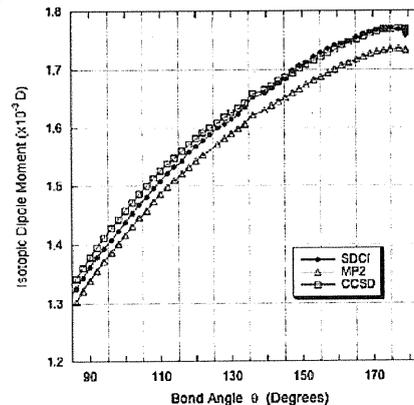


Figure 3. Isotopic dipole moment of HDO versus bond angle for three methods.

Discussion

We have obtained the isotopic moment dipole for the HDO molecule within different electronic levels with good convergence of the results. Theoretical evaluation of quantities can open interesting possibilities concerning rotational spectroscopy of molecules that have no net dipole in their normal composition, but can display a small dipole moment upon deuteration. This possibility looks particularly interesting to astrophysics.

Acknowledgements

Supported by CNPq, Capes and Fapemig.

Luciana Guimarães (PG),*¹ Andrey N. Enyashin (PQ),² Thomas Heine (PQ),² Hélio A. Duarte (PQ),¹ Gotthard Seifert (PQ)²

*lucianaguimaraes@ufmg.br

1-Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica, DQ, UFMG- 31.270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

2-Department of Physical Chemistry, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden, Germany

3-Institute of Solid State Chemistry, RAS, 620041 Ekaterinburg, Russia

Key-words: Inorganic Nanotubes, strain energy, DFTB, aluminosilicate, XRD, electronic properties

Introduction

Aluminosilicate mineral imogolite is composed of single walled nanotubes (NTs), naturally occurring in soils of volcanic origin with a stoichiometry of $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}^1$ (Figure 1). The main feature of these tubes is their monodispersiveness, which makes them unique compared to “synthetic” nanotubes and attractive for the design of nanomaterials with well-defined physicochemical properties.² Internal and external hydroxyl groups offer interesting applications as proton conductors or catalysts.

We calculated structure, stability, electronic and mechanical properties of imogolite nanotubes using the self-consistent charge density-functional based tight-binding (SCC-DFTB) method. Periodic boundary conditions were applied to the cells along tubes axes. Zigzag (8,0)...(19,0) and armchair (5,5)...(14,14) imogolite tubes with diameters ranging from 14 to 40 Å have been studied.

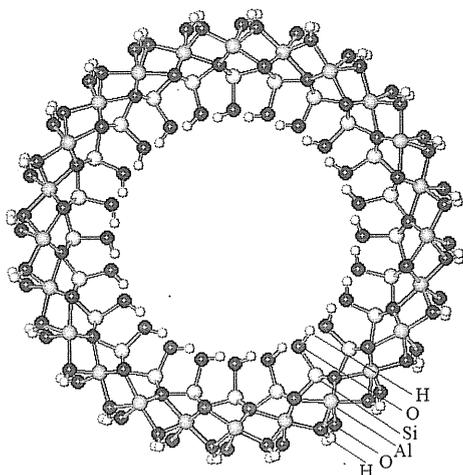


Figure 1 – Axis view of Imogolite nanotube

Results and Discussion

The highest stability of all studied imogolite tubes has (12,0) chirality. In contrast to conventional nanotubes, the stability decreases for larger radii (Figure 2).

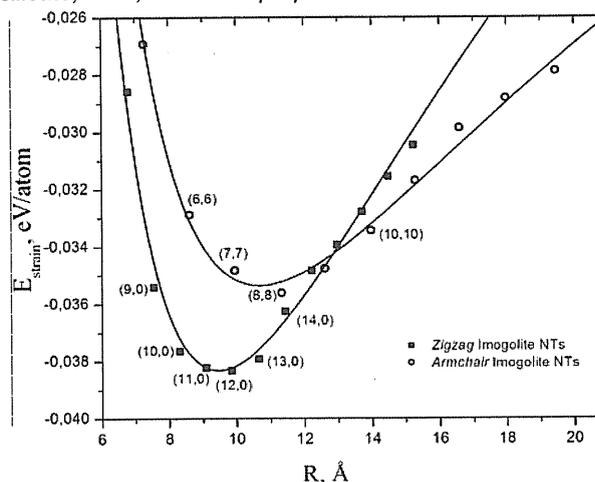


Figure 2. Calculated strain energies E_{str} as a function of the radius R for zigzag and armchair NTs.

These results are in full agreement with experimental data, as shown by comparison with the simulated XRD spectra. The Young's modulus of imogolite nanotubes are about 240 GPa, similar to those of other inorganic nanotubes (MoS_2 , GaS, chrysotile). An analysis of the electronic densities of states shows that all imogolite tubes, independent on their chirality and size, are insulators with a band gap of ~10 eV.

Conclusions

A minimum in the strain energy is observed for (12,0) NT, not detected for carbon and inorganic NTs. Armchair NTs, not detected in experiments, were also investigated, with (8,8) configuration as the most stable, but less stable than zigzag (12,0) NT. Our results extend the theoretical understanding of imogolite NTs, in perspective of potential applications.

Acknowledgement

The authors acknowledge financial support from CAPES, in cooperation with DAAD, FAPEMIG and CNPq.

¹ Cradwick et al., *Nature*, **1972**, 187.

² Mukherjee et al, *Chem. Mat.*, **2005**, 4900.

STRUCTURAL PROPERTIES OF ALUMINOSILICATE LAYER: PROTOIMOGOLITE

Luciana Guimarães (PG),*¹ Mathias Rapaciloi (PQ),² Andrey N. Enyashin (PQ),^{2,3} Thomas Heine (PQ),² Hélio A. Duarte (PQ),¹ Gotthard Seifert (PQ)²

*lucianaguimaraes@ufmg.br

¹-Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica, DQ, UFMG- 31.270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

²-Department of Physical Chemistry, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden, Germany, ³-Institute of Solid State Chemistry, RAS, 620041 Ekaterinburg, Russia

Key-words: Protoimogolite, Imogolite, SCC-DFTB, M.O. and geometry optimization,

Introduction

Imogolite is a mineral composed of naturally aluminosilicate nanotubes. It is found in soils of volcanic origin and can also be synthesized. The structure of imogolite was proposed by Cradwick et al.¹; the tube walls consist of silanol groups ($\equiv\text{Si-OH}$) connected to a gibbsite octahedral framework. Protoimogolite is an aluminosilicate with the same stoichiometry of imogolite: $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$. The term protoimogolite is used to define the product obtained when the closure of aluminosilicate layer into a tube does not occur, and protoimogolite as growing sheet is a precursor to imogolite. Although the closure does not occur in protoimogolite, does the layer bends spontaneously? And if so, which layer size is necessary to start this bending?

In order to investigate the behavior of protoimogolite layer and also contribute to the understanding of imogolite formation, we carried out Self-Consistent-Charge Density-Functional based Tight Binding calculations (SCC-DFTB) on initially planar protoimogolite models. To avoid technical problems encountered with the traditional solving of the electronic system, we have developed a method which optimizes MO coefficients and nuclear position simultaneously.

Results and Discussion

1. Developed Method

In the SCC-DFTB method, the electronic system is solved self-consistently in a Roothaan like scheme. For some molecules, like planar protoimogolite layer, this procedure fails to converge due to oscillations of the electronic density. This problem disappears if the electronic energy is searched by direct minimization. In that purpose, we performed a Car Parrinello like dynamics with adaptative time step. A fictitious thermostat removes kinetic energy to the degrees of freedom identified to be close to a minimum.

2- Protoimogolite

The simulations were performed for planar protoimogolite models: stripes, with different

lengths, and rectangular layer (Figure 1). Dangling bonds on oxygen atoms were saturated with hydrogen or hydroxyl groups.

The simulations show for all models studied, spontaneous bending of the initially planar layers forming curved structures, as U shape, due to the geometrical mismatch of bond lengths. Structural changes are compared and discussed. The same spontaneous bending is not observed in gibbsite layer.

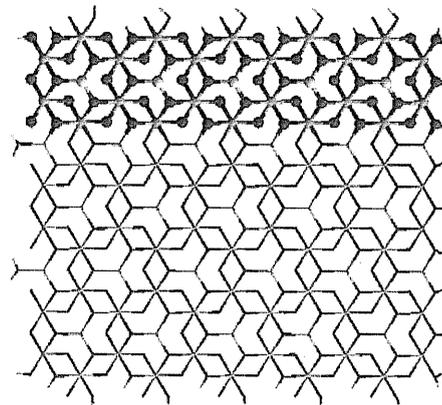


Figure 1– Planar protoimogolite models: rectangular layer and stripe (highlighted).

Conclusions

Spontaneous bending forming curved structures are observed for planar protoimogolite models. It occurs due to the misfit caused by bonding orthosilicate anion in gibbsite sheet, resulting in shortening of O-O distances around AlO_6 octahedral site.

From the computational point of view, the new optimization procedure is faster than standard steepest descent. Taking advantage of the high level of sparsity in big systems is expected to make this process scaling linearly with the system size.

Acknowledgment

CAPES, in cooperation with DAAD, FAPEMIG and CNPq.

¹ Cradwick et al., *Nature*, **1972**, 187.

² Ji Hu et al., *J. Non Cry. Sol.*, **2004**, 224.

ESTUDO TEÓRICO QUÍMICO-QUÂNTICO DE METALOPORFIRINAS PARA ATUAREM NA ELETROCATÁLISE DE O₂ PARA APLICAÇÃO EM CÉLULAS COMBUSTÍVEIS

Cleuton de S. Silva (PG)^{1*}, Kelson M. T. de Oliveira (PQ)¹, Raimundo R. Passos (PQ)¹

*cleuton@walla.com

1- Universidade Federal do Amazonas, Laboratório de Química teórica e computacional, Av. Gal. Rodrigo Octávio Jordão Ramos, 3000 – Coroado, Setor Sul do Campus Universitário, 69077-000 Manaus, AM.

Palavras Chave: Porfirinas, eletrocatalise, b3lyp.

Introdução

Uma das grandes preocupações que afligir a nossa sociedade é a preocupação com aquecimento global, que se deve a queima de combustível fósseis, para suprir as necessidades energéticas da nossa sociedade. Uma das alternativas para diminuir o problema do aquecimento é a substituição das atuais fontes de energia, por novas alternativas de fontes energéticas, como por exemplo, as células combustíveis que são menos poluentes que fontes de energia tradicionais.

Uma célula combustível pode ser considerada como uma tecnologia que utiliza o hidrogênio e o oxigênio, tendo como grande objetivo a geração de eletricidade com alta eficiência, gerando também vapor d'água quente resultante do processo químico na célula a combustível. Pode-se dizer que a grande importância de uma célula combustível está na sua alta eficiência e na ausência de emissão de poluentes quando se utiliza o hidrogênio puro.

O grande problema das células eletroquímicas, esta no processo da quebra das ligações de O₂, os atuais eletrodos são feitos de platina têm dificuldade para quebra o O₂, isso acaba dificultando o processo eletroquímico.

Uma das alternativas para melhoria do processo na quebra da ligação de O₂, é uso de metaloporfirinas como catalisadores, para então aumentar a eficiência da célula combustível, onde as porfirinas podem ser usadas para melhorar os atuais catalisadores.

Resultados e Discussão

Foram realizados cálculos em DFT, com Funcional b3lyp com uma base de 3-21G*, em plataforma windows, no programa GaussianTM 2003. Vários metais foram utilizados, sendo que os metais Ni⁺², Si⁺⁴, Sn⁺⁴, Ge⁺⁴ apresentaram os melhores resultados. As porfirinas com estes metais (Fig 01) apresentaram grande interação com a molécula de O₂, a ponto de haver quebra da ligação O-O, especialmente no caso do átomo de silício, o se mostra interessante no processo de eletrocatalise.

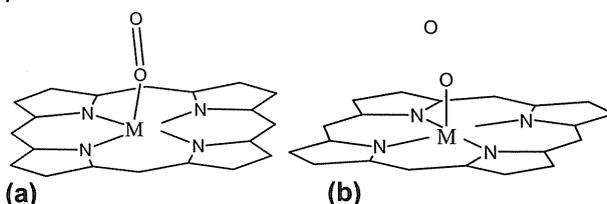


Figura 1. (a) Metaloporfirina interagindo com O₂ e (b) Metaloporfirina após a quebra da ligação O₂

Tabela 1. Distâncias interatômicas (em Å) entre o metal da porfirina e a molécula de O₂.

M	M-O	O-O
Ni ⁺²	1,902	1,480
Si ⁺⁴	1,690	1,530
Sn ⁺⁴	2,036	1,520
Ge ⁺⁴	1,840	1,538

Os resultados mostram que os metais utilizados no modelo, são capazes de quebrar a ligação dupla da molécula de O₂, tendo como base o valor de uma ligação dupla de O₂ (em torno de 1,21 Å). Os valores encontrados são muito superiores com os metais utilizados, como se pode ver pela tabela 1, esses resultados mostram que metaloporfirinas são capazes de atuar no processo de eletrocatalise, se mostrando como viáveis alternativas.

Conclusões

Os resultados estruturais mostram que as metaloporfirinas formadas com Ni⁺², Si⁺⁴, Sn⁺⁴, Ge⁺⁴, são capazes de quebrar a ligação O-O, e pode ser utilizado para promover eletrocatalise em células combustíveis.

Agradecimentos

Fundo de Amparo a Pesquisa no Estado do Amazonas (FAPEAM), Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), CAPES

¹ Ticianelli, E. A.; Camara, G. A.; Santos, L. G. R. A.; *Quím. Nov.*, **2005**, *28*, 664.

² Collman, J. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 6027.

³ Collman, J. P.; Boulatov, R.; Sunderland C. J.; Shiryaeva I. M.; Berg K. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 1067.

⁴ Wendt, H.; Gotz, M.; Linardi, M.; *Quím. Nov.*, **2000**, *23*, 538

CONTRACTED GAUSSIAN BASIS SETS FOR DOUGLAS-KROLL-HESS CALCULATIONS

Francisco E. Jorge (PQ)^{*}, Antônio Canal Neto (PQ), Giuseppi G. Camilleti (PG).

Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, 29.060-900, Vitória, ES.

*jorge@cce.ufes.br

Key words: contracted basis set, CCSD(T), relativistic effect.

Introduction

In the field of quantum chemistry there is an increasing interest in incorporating relativistic effects into calculations. The best approach to incorporate relativistic effects would be to perform calculations using the fully relativistic Dirac Hamiltonian. The Douglas-Kroll-Hess (DKH) method^{1,2} has been shown to recover most of the scalar relativistic effects at a considerable smaller computational cost.

In this work, in order to incorporate systematically the scalar relativistic effects from the DKH Hamiltonian, we have recontracted the double³, triple and quadruple⁴ zeta quality plus polarization function (XZP, X = D, T, and Q) basis sets for the elements H-Ar and the DZP⁵ basis set for K-Kr recently developed by Jorge *et al.* From the recontracted basis sets, DKH second order scalar relativistic (DKH2) effects on the ionization energies of the first-, second-, and third-row atoms were calculated.

Results and Discussion

The atomic calculations were carried out with the Gaussian 03 code. To re-optimize the contraction coefficients of the XZP³⁻⁵ basis sets, a subroutine was developed by our research group and, then, coupled to the Gaussian 03 program.

It is known that the use of contraction coefficients generated using the nonrelativistic (NR) Schrödinger Hamiltonian for elements beyond first-row in the periodic table will produce erroneous results⁶. Therefore, we have developed 'DK contracted' XZP basis sets that incorporate the radial changes in the wave function due to relativistic contraction and expansion of core and valence orbitals. The exponents are taken from the nonrelativistic XZP³⁻⁵ basis sets. We used the same contraction scheme as in the original contracted basis sets, i.e., only the values of the contraction coefficients were changed.

In Table I, NR and relativistic coupled-cluster with single, double, and perturbative triple excitation [CCSD(T)] ionization energy calculations of the halogenes are presented. The NR calculations were done using the standard published contraction coefficients^{3,5}, i.e., with the basis set defined as DZP-NR. For the DKH2 calculations, we used the

contraction coefficients generated using the DKH2 Hamiltonian (DZP-DKH2 basis set). These results were compared with the experimental data⁷.

Table I shows that sufficient accuracy can be obtained with standard basis set for F [see relativistic effects in parentheses], but for Br, one verifies that it is indispensable to take into account the relativistic effects. The third-row corrections are approximately four and three times larger than the values for the first- and second-row atoms, respectively. This increase in the magnitude of scalar relativistic correction from first- and second- to third-row elements was as expected.

Table I. Ionization energies (in eV) calculated in this work using CCSD(T) in combination with the DZP-NR and -DKH2 basis sets. The scalar relativistic effects are noted in parentheses.

Atom	DZP-NR	DZP-DKH2	Experimental ⁷
F	18.368	18.354 (-0.014)	17.430
Cl	12.969	12.952 (-0.017)	12.973
Br	11.526	11.469 (-0.057)	11.820

Conclusions

We have constructed accurate and reliable basis sets for the atoms from H to Kr to carry out DKH atomic and molecular calculations. From these basis sets, we have calculated the scalar relativistic effect of DKH2 at the CCSD(T) level on the ionization energies for the first-, second-, and third-row atoms. It is found that for third-row elements, it is necessary to include scalar relativistic corrections in the calculations.

Acknowledgements

CNPq, CAPES

¹ Douglas, M.; K. and Kroll, N. M. *Ann. Phys. (N.Y.)* **1974**, *82*, 89.

² Hess, B. A. *Phys. Rev. A* **1986**, *33*, 3742.

³ Canal Neto, A.; Muniz, E. P.; Centoducatte, R. and Jorge, F. E. *J. Mol. Structure (Theochem)* **2005**, *718*, 219.

⁴ Barbieri, P. L.; Fantin, P. A. and Jorge, F. E. *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 2945.

⁵ Camilleti, G. G.; Machado, S. F. and Jorge, F. E. **2007**, submitted for publication.

⁶ De Jong, W. A.; Harrison, R. J. and Dixon, D. A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 48.

⁷ Moore, C. E. Ionization potentials and ionization limits derived from the analyses of optical spectra, NSRDS-NBS 34, National Bureau of Standards, Washington, **1970**.

HIPERPOLARIZABILIDADE SEMI-EMPÍRICA DE OLIGOACENOSMarconi Bezerra da Silva Costa^{1*} (IC), Antonio Carlos Pavão¹ (PQ).¹Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química Fundamental, 50670-901, Recife, Brasil.

*marconi.costa@ufpe.br

Palavras Chave: hiperpolarizabilidade, oligoacenos, AM1/TDHF.

Introdução

Novos materiais apresentando propriedades ópticas não lineares são necessários para a implementação de tecnologias avançadas¹. A pesquisa de novos sistemas derivados de oligômeros² tem sido ampliada em razão de estes sistemas apresentarem propriedades distintas e algumas vantagens frente aos polímeros como processabilidade, cristalização e estabilidade. Características estas necessárias para a fabricação de dispositivos. Estudos teóricos e experimentais demonstraram que a introdução de grupos com caráter doador (D) e receptor (R) de elétron nos oligômeros é uma eficiente estratégia na otimização dos coeficientes não lineares^{3,4}.

Neste trabalho foram modelados oligômeros do poliáceno⁵ (contendo de 1 a 10 anéis), com diferentes combinações de grupos D/R inseridos na extremidade dos oligômeros. As estruturas foram completamente otimizadas com o hamiltoniano AM1 (Austin Model I), e o cálculo das hiperpolarizabilidades β e γ foi realizado através do método TDHF (Time-Dependent Hartree-Fock), como implementado no código computacional MOPAC2000⁶.

Resultados e Discussão

Na figura 1 é apresentado o gráfico da primeira hiperpolarizabilidade estática em função do número de anéis nos sistemas, para as diferentes combinações de grupos D/R.

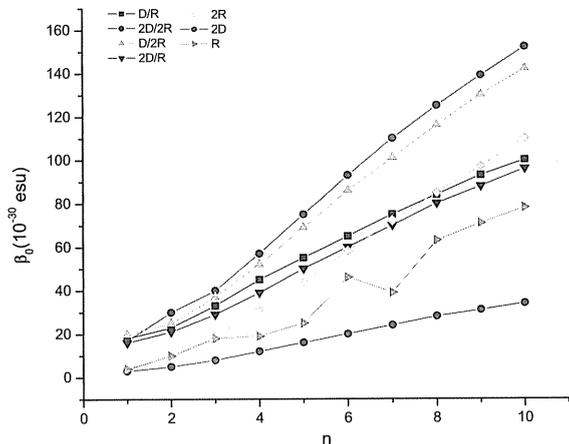


Figura 1. Primeira hiperpolarizabilidade estática para os sistemas contendo diferentes combinações de grupos D/R. 'n' é o número de anéis (do benzeno ao decaceno – 1 a 10). Dois

pares doador/receptor (2D/2R); um grupo doador e dois grupos receptores (D/2R); dois grupos doadores e um grupo receptor (2D/R); dois grupos receptores (2R); dois grupos doadores (2D); um grupo receptor (R).

O grupo receptor é o dicianoetenil (CHC(CN)₂), e o grupo doador é a dimetilamina (N(CH₃)₂).

Na figura 2 é apresentado o gráfico da segunda hiperpolarizabilidade estática em função do número de anéis nos sistemas, para as diferentes combinações de grupos D/R.

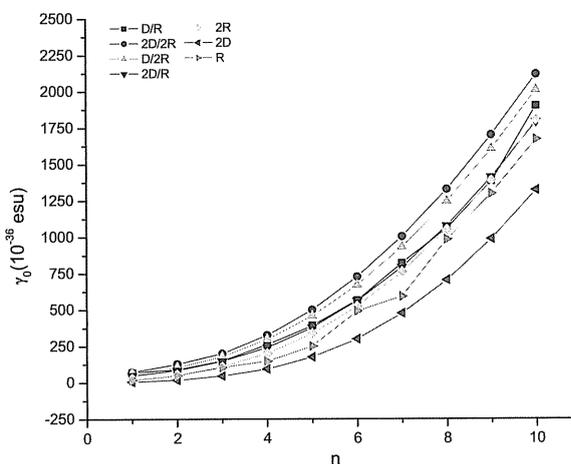


Figura 2. Segunda hiperpolarizabilidade estática para os sistemas contendo diferentes combinações de grupos D/R. 'n' é o número de anéis.

Conclusões

Dentre as diferentes combinações de grupos D/R investigadas, a mais eficiente apresenta dois grupos receptores e dois grupos doadores (2D/2R). β apresenta um crescimento linear com o número de anéis, enquanto que γ apresenta um crescimento exponencial.

Agradecimentos

PIBIC/UFPE/CNPq.

¹ Champanhe, B. e Kirtman, B. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices Vol.9: Nonlinear Optical Materials, Chapter 2*, Academic Press, **2001**.

² Machado, A.E. de A. e da Gama, A.A.S. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *103*, 625.

³ Brédas, J.L.; Adant, C.; Tackx, P. e Persoons, A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 243.

⁴ Kanis, D.R.; Ratner, M.A. e Marks, T.J. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195.

⁵ Santos, M. C. *Physical Review B* **2006**, *74*, 45426.

⁶ Stewart, J. J. P. MOPAC2000 Manual, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan (1999).

FATORES DE IMPACTO NA MAGNITUDE DAS HIPERPOLARIZABILIDADES β E γ DE OLIGOACENOS. UM ESTUDO QUIMIOMÉTRICO.

Marconi Bezerra da Silva Costa^{1*} (IC), Antonio Carlos Pavão¹ (PQ).

¹Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química Fundamental, 50670-901, Recife, Brasil.

*marconi.costa@ufpe.br

Palavras Chave: hiperpolarizabilidade, quimiometria, oligoacenos.

Introdução

A pesquisa de novos materiais orgânicos com coeficientes ópticos não lineares otimizados é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes para uso em optoeletrônica e fotônica¹. Materiais orgânicos emergiram como uma importante classe de materiais ópticos não lineares, que oferecem tanto oportunidade para a pesquisa básica quanto para aplicações tecnológicas².

Neste trabalho, foram modelados oligômeros doador/receptor do poliáceno: do benzeno ao decaceno. As estruturas foram completamente otimizadas com o hamiltoniano AM1 (Austin Model I), e o cálculo das hiperpolarizabilidades β e γ foi realizado através do método TDHF (Time-Dependent Hartree-Fock), como implementado no código computacional MOPAC2000³. Para a análise multivariada dos dados foram considerados os seguintes parâmetros: o gap HOMO-LUMO de energia, o momento de dipolo no estado fundamental, o potencial de ionização, o número de anéis no sistema e o número de elétrons π .

Resultados e Discussão

Na figura 1 é apresentada a curva de dispersão para os descritores teóricos selecionados.

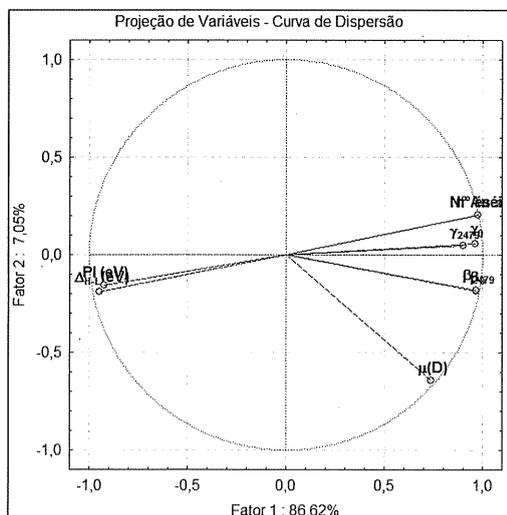


Figura 1. Curva de dispersão para os descritores teóricos dos sistemas investigados.

Verifica-se uma alta correlação positiva de β e γ com o número de anéis na ponte, com o momento de dipolo e com o número de elétrons π . Observa-se ainda uma alta correlação negativa de β e γ com o gap HOMO-LUMO e com o potencial de ionização. As componentes PC1 e PC2 explicam mais de 93% da variância.

Os resultados estão de acordo com o modelo simplificado de dois níveis baseado em teoria de perturbação, que prevê uma relação inversa entre β e o gap HOMO-LUMO.

Na figura 2 é apresentado o gráfico da PC1 versus PC2.

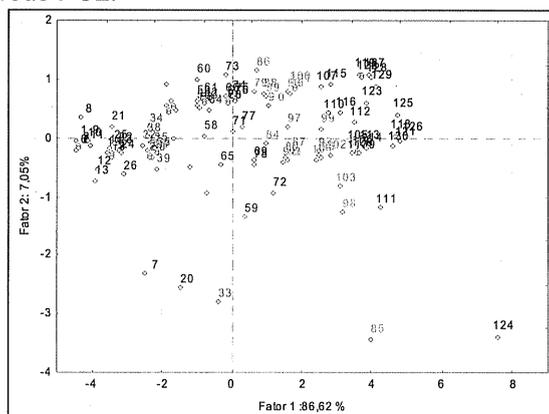


Figura 2. Gráfico da PC1 versus PC2. Número de anéis nos sistemas: 1 anel, 2 anéis, 3 anéis, 4 anéis, 5 anéis, 6 anéis, 7 anéis, 8 anéis, 9 anéis e 10 anéis, respectivamente.

Conclusões

Os parâmetros de maior impacto na magnitude das hiperpolarizabilidades β e γ para esta classe é o número de anéis no sistema e o gap HOMO-LUMO de energia. Outros fatores como simetria, força dos grupos doador/receptor e planaridade da cadeia também devem ser considerados.

Agradecimentos

PIBIC/UFPE/CNPq.

¹ Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195.

² Facchetti, A.; Annoni, E.; Beverina, L.; Morone, M.; Zhu, P.; Marks, T. J.; Pagani, G. A. *Nature Materials* **2004**, *3*, 910.

³ Stewart, J. J. P. MOPAC2000 Manual, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan (1999).

ESTUDO DAS HIPERPOLARIZABILIDADES β E γ DE DERIVADOS DO TETRAETENILETENO

Karina A. Barros* (IC), Ana Elizabete de A. Machado (PQ).

Departamento de Química Fundamental, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco,

50670-901, Recife, Brasil.

Karina.abarros@ufpe.br

Palavras Chave: Hiperpolarizabilidades β e γ , materiais ópticos não lineares.

Introdução

A pesquisa de novos materiais que apresentam propriedades ópticas não lineares é de fundamental importância para o desenvolvimento de novas tecnologias¹. Tykwinsk *et al.*² demonstraram que séries de moléculas derivadas do tetraetenileno (TEE), que são constituídas por ligações π -conjugadas (duplas e triplas ligações), apresentam valores experimentais elevados da hiperpolarizabilidade γ . Em adição, apresentam estabilidade química em atmosfera típica de laboratório, e uma alta estabilidade térmica.

Neste trabalho foram modelados derivados do TEE (Fig. 1) para a otimização das respostas não lineares β e γ , através da introdução de grupos doador(D) e receptor(R) de elétron na estrutura deste sistema.

Os valores das magnitudes β e γ foram obtidos através da metodologia AM1/TDHF (Austin I /Time Dependent Hartree-Fock)^{3,4}.

Os grupos substituintes selecionados neste trabalho são o metil (CH₃), o fenil (C₆H₅), a fenilililina (C₆H₆N), a dimetilililina (C₈H₁₀N), a dietilililina (C₁₀H₁₄N), a dipropilililina (C₁₂H₁₈N), a dicosilililina (C₄₆H₃₀N), o dicianoetil (C₃HN₂), o metoxi (OCH₃), o etoxi (OC₂H₅), o silício-isopropil [Si(i-Pr)₃], o dicianoetenil (C₆HN₂), a formila (COH), e o metoxi-metila(C₂H₃O).

Resultados e Discussão

A introdução dos grupos D e R nos derivados (sistemas 2-13) investigados polarizou a estrutura do sistema TEE, resultando em valores elevados para as hiperpolarizabilidades β e γ em contraste com o observado para o sistema 1, isto é, o TEE não substituído. Os sistemas 2 e 10 apresentam as maiores magnitudes da hiperpolarizabilidade β (Fig. 2). Os grupos substituintes do sistema 2, que é derivado da estrutura III, são o metil, o fenil, o silício-isopropil e o dicianoetenil. Para este sistema, o valor calculado de β é 1269.10^{-30} esu a 1770 nm. O sistema 9, derivado da estrutura II, tem o melhor desempenho em relação à γ , cujo valor é 265285.10^{-36} esu a 1378 nm; este sistema contém os grupos dicosilililina e o dicianoetenil.

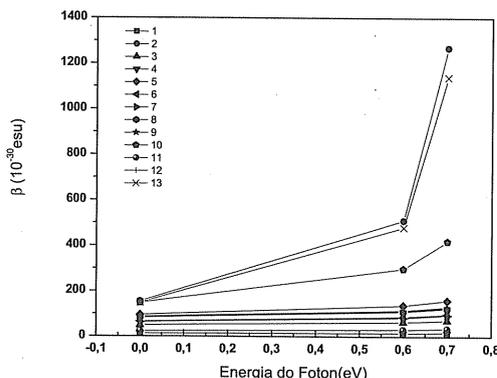


Figura 2. Valores AM1/TDHF da hiperpolarizabilidade β .

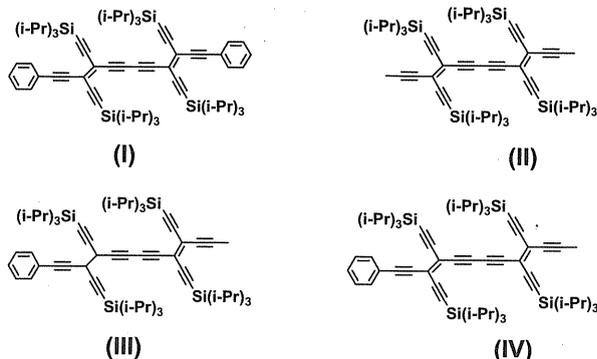


Figura 1. Estruturas dos sistemas investigados.

Conclusões

Os resultados obtidos são promissores, e demonstram que os derivados de TEE modelados apresentam potencial uso para a manufatura de dispositivos opto-eletrônico e fôtonico.

Agradecimentos

Propesq/UFPE, CNPq, FACEPE.

*A.E. de Machado, A.A.S. da Gama, Intern. J. Quantum Chem. **103**, 625, 2005; J. Comp. Meth. Sci. Eng. **4**, 267, 2004; J. Mol. Struct. (THEOCHEM) **620**, 21, 2003; Chem. Phys. Lett. **356**, 451, 2002.

²R.R. Tykwinski, U. Gubler, R.E. Martin, F. Diederich, C. Bosshard, P. Günter, J. Phys. Chem. B, **102**, 4451, 1998.

³M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. **107**, 3902, 1985.

⁴S.P. Karna, M. Dupuis, J. Comp. Chem. **12**, 487, 1991.

ESTUDO DA PRIMEIRA E SEGUNDA HIPERPOLARIZABILIDADE PARA DERIVADOS DE TETRAETENILETENO

Karina A. Barros^{1*} (IC), Ana Elizabete de A. Machado² (PQ), Antonio Carlos Pavão (PQ)
 Karina.abarros@ufpe.br

Palavras Chave: Óptica não linear, hiperpolarizabilidade β e γ .

Introdução

A pesquisa de novos materiais que apresentam propriedades ópticas não lineares é de fundamental importância para o desenvolvimento de novas tecnologias¹. Propriedades como: a transparência, a estabilidade, elevada suscetibilidades, a resistência térmica e a processabilidade são de fundamental importância para a fabricação de dispositivos ópticos não lineares. Tykwinsk et al², demonstram que os derivados de Tetraeteniletano (TEE), apresentam estabilidade térmica e possui comportamento inerte a atmosfera de laboratório. Estas moléculas orgânicas são constituídas por ligações π conjugadas (duplas e triplas ligações) que influenciam na polarização do sistema, contribuindo para os valores elevados das hiperpolarizabilidades β e γ . Neste trabalho foram modelados derivados do tetraeteniletano (TEE) para otimização de resposta não linear β e γ , e investigado a influência de pares doador (D) e receptor (R) de elétrons no valor destas magnitudes. Os grupos substituintes investigados neste trabalho são: o metil (CH_3), o fenil (C_6H_5), a fenililina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$), a dimetililina ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}$), a dietililina ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}$), a dipropililina ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}$), a icosililina ($\text{C}_{46}\text{H}_{80}\text{N}$), o dicianetil (C_3HN_2), o metoxi (OCH_3), o etoxi (OC_2H_5) o silício-isopropil [Si(i-Pr)₃], o dicianoetil (C_6HN_2), a formila (COH), e o metoxi-metila ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$). As respostas de β e γ são obtidas através da metodologia AM1/TDHF (Austin I/Time Dependent Hartree-Fock)⁴. A metodologia foi avaliada em relação à β e a γ para uma série de moléculas orgânicas conjugadas do tipo doador receptor ou D/R. Que foram caracterizadas experimentalmente na literatura^{1a,1b,5}.

Resultados e Discussão

A introdução do par D/R nos sistemas investigados resultou em valores elevados para hiperpolarizabilidades de β e γ , em comparação com os resultados obtidos para o sistema sem os substituintes D e R. O segundo e o décimo segundo sistemas foram os que apresentaram, maiores magnitudes nas respostas das hiperpolarizabilidades. Os grupos substituintes utilizados nestas estruturas foram: o metil (CH_3), o fenil (C_6H_5), o Silício-isopropil Si(i-Pro)₃ e o dicianoetil (C_3HHN_2). Onde foi obtido o valor de

86.10⁻³⁰ esu para o β estático e 1308. 10⁻³⁶ esu para γ estático. A estrutura não substituída apresenta o valor de 0,2. 10⁻³⁰ esu para β estático e para γ o valor de 564.10⁻³⁶ esu. Demonstrando desta forma a influência do par D/R no valor das magnitudes das β e γ .

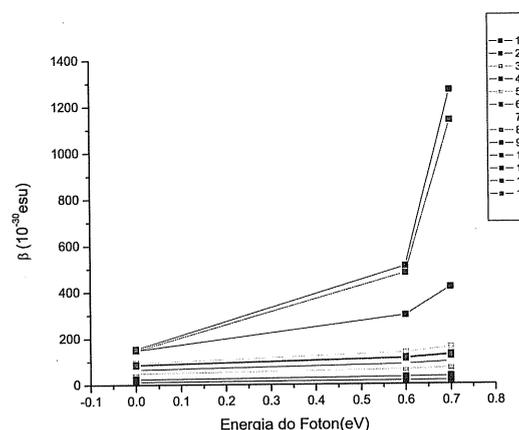


Figura 1. Valores das hiperpolarizabilidades de β_0 (10⁻³⁰ esu) estático, a 1060nm, 2480 nm e a 2060 nm.

Conclusões

Dentre os sistemas investigados os que apresentaram valores mais elevados para as hiperpolarizabilidades β e γ . Foi o segundo e o décimo segundo. Os substituintes que demonstrou melhor contribuição para obtenção destas respostas foi: o metil (CH_3), o fenil (C_6H_5), o Silício-isopropil Si(i-Pro)₃ e o dicianoetil (C_6N_2). Os resultados demonstram que os derivados de TEE são sistemas com potenciais aplicações para fabricação de dispositivos para uso no campo da óptica não linear.

Agradecimentos

Propesq/UFPE, CNPq, FACEPE.

^{1a}A.E. de A. Machado, A.A.S. da Gama, Int. J. Quantum Chem.,**2005**, 103, 625., ^{1b}Struct. (THEOCHEM) **620**, 21, 2003;

²R.R. Tykwinski, U. Gubler, R. E. Martin, F. Diederich, C. Bosshard and P. Günter, J. Phys. Chem. B, **1998**, 4451-4465, 102.

³M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 3(902).

⁴S.P. Karna, M. Dupuis, J. Comp. Chem. 12 (1991) 487.

⁵Machado. A.E de Araújo. 2001. Hiperpolarizabilidades Semi-empíricas de Sistemas Orgânicos Doador-Receptor. Estado de Pernambuco. Dissertação de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife.



MECANISMO DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PELO IODETO.

Guilherme Ferreira de Lima*(IC)¹, Hélio Anderson Duarte (PQ)¹, Rodinei Augusti(PQ)¹ e Ilza Damázio(PG)¹

guilhermeferreira@ufmg.br

1. Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica, Depto de Química – ICEx, UFMG..

Palavras Chave: CCSD(T), HOOH e I₂^{-•}

Introdução

Uma reação muito comum usada nos cursos de graduação em química é a decomposição da água oxigenada na presença de iodeto em meio ácido. Recentemente, com a finalidade de entender melhor o mecanismo, realizou-se o estudo dessa reação por espectrometria de massas (MS) e MS-MS. Na análise por massas, observou-se a presença de espécies de razão massa carga 287, o que sugere a espécie [I-I-O-O-H]⁻. Observou-se também outra espécie com razão massa carga 254, o que sugere a espécie I₂^{-•}. Esse trabalho tem como objetivo verificar por cálculos *ab initio* a formação dessas espécies.

Metodologia

Calculou-se o ΔG para a reação de formação do [I-I-O-O-H]⁻ por DFT, MP2, MP4, CCSD e CCSD(T). Para o cálculo DFT usou-se o funcional PBE e para todos os métodos usou-se conjunto de funções de base 6-311++G(d,p). Para os elétrons mais internos do iodo usou-se o pseudopotencial LANL2DZ com o conjunto de funções de base descontraido. O mesmo procedimento foi feito para avaliar diferentes formas de decomposição do [I-I-O-O-H]⁻.

Resultados e Discussão

A espécie [I-I-O-O-H]⁻, surge devido a reação: $IOOH + I^- \longrightarrow [I-I-O-O-H]^-$ (1).

Os cálculos de energia para essa reação mostram um ΔG de -32.72, -25.04, -23.52, -22.20 e -24.92 Kcal mol⁻¹, pelos métodos PBE, MP2, MP4SDQ, CCSD e CCSD(T) respectivamente. Esses resultados mostram que a formação da espécie [I-I-O-O-H]⁻ é plausível no estado gasoso, em acordo com os dados obtidos pela espectrometria de massas. Avaliou-se na seqüência, as energias livres de Gibbs para as possíveis fragmentações do composto formado em (1). A figura 1 esquematiza as rotas de decomposição analisadas. As energias mostradas foram obtidas por CCSD(T) e a tabela 1 mostra os comprimentos de ligação para os diversos compostos de iodo ilustrados na figura 1.

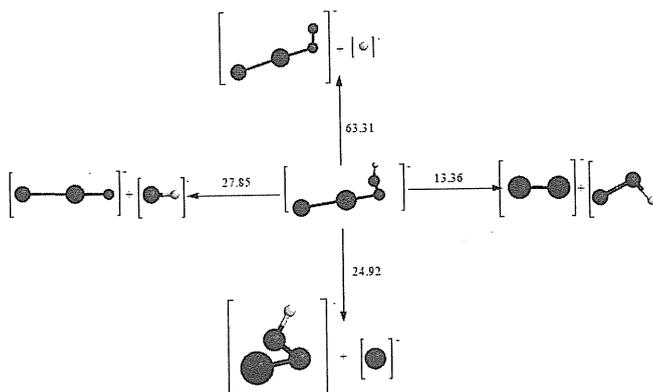


Figura 1: Canais de fragmentação para o [HOOH] por CCSD(T).

Os resultados mostram que o canal de fragmentação mais favorável necessita de apenas 13,4 kcal mol⁻¹ para ocorrer e leva à formação da espécie I₂^{-•}. Este resultado corrobora com a observação experimental da formação da espécie de razão massa carga 254.

Composto	Ligação / Å			
	I-I	I-O	O-O	O-H
HOOH ⁻	3.058	2.178	1.444	0.962
HOO ^{-•}	2.994	2.266	1.301	-
HOO [•]	-	-	1.326	0.971
HIO ⁻	3.195	2.028	-	-
I ₂ ^{-•}	2.822	-	-	-

Tabela 1: Comprimento de ligação de compostos de iodo obtidos por CCSD.

Considerações Finais

Os resultados teóricos confirmam a formação da espécie [HOOH]⁻ em fase gasosa e que a fragmentação desse composto irá formar preferencialmente a espécie I₂^{-•}. Estes resultados estão em acordo com os resultados de espectrometria de massas. O mecanismo da reação de decomposição da água oxigenada na presença de iodeto será discutido.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES

Guilherme Ferreira de Lima*(IC)¹, Hélio Anderson Duarte (PQ)¹ e Thomas Heine(PQ)²

guilhermeferreira@ufmg.br

- Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica, Depto de Química – ICEX, UFMG.
- Technische Universität-Dresden.

Palavras Chave: Dinâmica Molecular, DFTB e Angiotensina-(1-7).

Introdução

Angiotensina-(1-7) é um heptapeptídeo de grande importância no organismo. Ela é responsável pelo controle da pressão sanguínea¹ atuando como vasodilatador. A estrutura primária desse peptídeo é Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro. A atividade biológica de um peptídeo está normalmente relacionada com a sua conformação. Esse trabalho tem como objetivo fazer uma análise estrutural da Angiotensina-(1-7) usando dinâmica molecular na superfície de Born-Oppenheimer.

Metodologia

A molécula da Angiotensina-(1-7) foi otimizada e inserida em uma caixa de 55Å com 5564 moléculas de água. Um esquema híbrido, QMMM foi utilizado, sendo o soluto descrito por DFTB² e o solvente por UFF³. Foram usadas condições periódicas de contorno e um ensemble microcanônico NVE, a uma temperatura de 300K.

Resultados e Discussão

Para definir a conformação de um peptídeo é comum, em bioquímica, usar os ângulos de torção Ψ e Φ . A tabela 1 mostra os ângulos de torção obtidos por dinâmica molecular para os resíduos de aminoácidos.

Tabela 1: Ângulos de torção em grau (°) para os resíduos da Ang-(1-7)

Ângulo	DC-SCC-DFTB/MM MD	Ângulo	DC-SCC-DFTB/MM MD
Ψ_1 (Asp-Arg)	24 ± 129	Φ_4 (Tyr-Ile)	-101 ± 19
Ψ_2 (Arg-Val)	36 ± 66	Ψ_5 (Ile-His)	74 ± 126
Φ_2 (Arg-Val)	-104 ± 117	Φ_5 (Ile-His)	-95 ± 47
Ψ_3 (Val-Tyr)	77 ± 127	Ψ_6 (His-Pro)	35 ± 56
Φ_3 (Val-Tyr)	-122 ± 55	Φ_6 (His-Pro)	25 ± 42
Ψ_4 (Tyr-Ile)	28 ± 63	Φ_7 (Pro)	-73 ± 20

A tabela 1 mostra que a Ang-(1-7) é uma molécula que apresenta grande flexibilidade, sem uma conformação bem definida. Isso é confirmado pelos dados de dicroísmo circular. A tabela 1 mostra também que a menor variação angular ocorre no resíduo da tirosina. Este parâmetro termodinâmico é importante para explicar a preferência da β -ciclodextrina (β -Cyd) para se incluir no resíduo de tirosina. A perda de entropia devido a menor flexibilidade do composto de inclusão é diminuída, favorecendo a inclusão da tirosina na β -Cyd. A figura 1 mostra o espaço configuracional ocupado pela molécula de Ang-(1-7), o que dá uma idéia sobre a sua mobilidade.



Figura1: Espaço configuracional da Ang-(1-7).

Considerações Finais

A análise estrutural e das ligações de hidrogênio intra- e intermoleculares serão discutidas em detalhes. Resultados da simulação do composto de inclusão Ang-(1-7): β -Cyd serão também brevemente discutidos.

Agradecimentos

PRONEX, CNPq, FAPEMIG, CAPES

- Santos, R. A. S.; Campagnole-Santos, M. J.; Andrade, S. P. *Regulatory Peptides* **2000**, 91, (1-3), 45-62.
- Elstner, M.; et al., *Physical Review B* **1998**, 58, (11), 7260-7268.
- Rappe, A. K.; et al., *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, (25), 10024-10035.

ESTUDO COMPUTACIONAL DE DERIVADOS DA ARTEMISININA COM ATIVIDADES ANTIMALÁRICAS

Ruth C. O. Almeida^(IC), Osmarina P. P. Silva^(PG), Williams J. C. Macêdo^(PG), Helieverton G. Brito^(IC), Fábio M. Rosa^(IC), Cleydson B. R. Santos^(PG), Ricardo M. Miranda^(PG), Marcos A. B. Santos^(PG), Anderson M. Marques^(PG), José C. Pinheiro^(PQ) E-mail: catarine@ufpa.br

¹Laboratório de Química Teórica e Computacional, Faculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CP 101101, 66075-110, Belém, PA, Amazônia, Brasil.

Palavras Chave: Antimalárico, *Plasmodium falciparum*, Potencial Eletrostático Molecular, PCA

Introdução

A dificuldade em eliminar o vetor transmissor da malária tem fomentado pesquisas em todo mundo baseadas no desenvolvimento de fármacos mais potentes, principalmente, contra o *P. falciparum*. Dentre os compostos atualmente estudados estão os derivados da artemisinina que contêm o anel 1,2,4-trioxano, responsável pela sua atividade. O potencial eletrostático molecular (MEP) tem sido uma importante ferramenta para analisar processos de reconhecimento de uma molécula por outra, como interações do tipo droga-receptor¹.

A proposta deste trabalho é estudar, computacionalmente, derivados da artemisinina com atividades antimaláricas contra o *P. falciparum*. Os compostos estudados foram testados *in vitro* contra cepas K1 do *P. falciparum*^{2,3}.

Os cálculos moleculares foram realizados com o método HF/3-21G como implementado no Gaussian 98; os MEPs foram visualizados com o programa Molekel, e a análise exploratória dos dados com o programa Pirouette.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra a artemisinina (a) e seu mapa de MEP (b). Nessa figura, como pode ser notada, a região que envolve o anel trioxano na artemisinina está destacada em vermelho e corresponde ao potencial negativo. Acredita-se que é essa região da superfície de mapa de potencial que se liga com a proteína receptora.

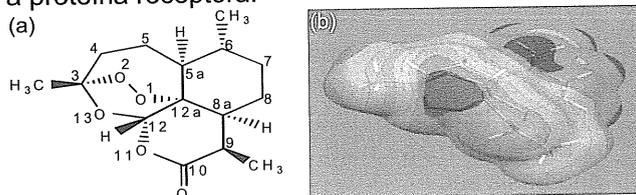


Figura 1. (a) Artemisinina; (b) Mapa de MEP da artemisinina.

A análise dos componentes principais (PCA) foi feita, inicialmente, com 269 descritores que representam características eletrônica, hidrofílica e estérica dos compostos estudados. Todas as variáveis foram auto-escaladas de modo a torná-las comparáveis na mesma escala. Os compostos foram classificados em mais ($\log AR < 0$) e menos ($\log AR \geq 0$) ativos em PC1, sendo que cinco variáveis (HOMO-1, MDT, q1-carga no O1, a4-ângulo de ligação entre os átomos do anel trioxano e nCs) foram responsáveis por essa separação. As

três primeiras PCs descrevem 92,68% da informação total da seguinte forma: PC1 = 57,21; PC2 = 20,18; PC3 = 15,29%.

Na Figura 2 são mostrados: (a) os gráficos dos "scores" (PC1-PC2) e (b) o dendograma da análise hierárquica de "cluster" (HCA) para os 24 compostos derivados da artemisinina com atividade contra o *P. falciparum*. Na figura 2, os compostos mais ativos (2-16) estão situados à direita, enquanto os compostos menos ativos (1, 17-24), com exceção do composto 1 que mesmo sendo menos ativo foi classificado como mais ativo, estão à esquerda do gráfico. A PC1 pode ser expressa pela seguinte equação: $PC1 = 0,173HOMO-1 + 0,339MDT - 0,519q1 + 0,55a4 - 0,53nCs$. Desta equação compostos mais ativos podem ser obtidos quando valores de HOMO-1 menos negativos são combinados com altos valores de momento de dipolo (MDT), cargas mais negativas no O1, maiores ângulos de ligação entre os átomos do anel trioxano e menores quantidades de carbonos sp^3 secundários (nCs).

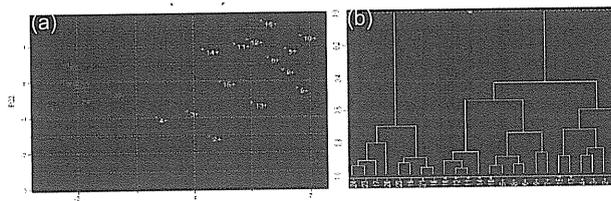


Figura 2. (a) Gráfico dos "scores"; (b) Dendograma dos 24 compostos estudados.

O resultado de HCA é similar ao da PCA.

Conclusões

- Compostos, derivados da artemisinina, ativos têm MEP similares na superfície dos mapas em torno do anel trioxano.
- PCA e HCA classificaram os compostos em mais ativos (2-16) e menos ativos (1, 17-24). O composto 1 mesmo sendo menos ativo foi classificado como mais ativo.

Agradecimentos

CNPq, LQTC.

¹Politzer, P.; Truhlar, D. G. (Eds.), In: Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials, Plenum, New York, 1981.

²P. N. Oneill *et al*, J. Med. Chem. 42, 1999, 5487-5493.

³P. N. Oneill *et al*, J. Med. Chem. 44, 2001, 58-68.

THEORETICAL INVESTIGATIONS ON THE MOLECULAR ELECTRONIC STRUCTURE OF ETHYLEN OXIDES - AN AB INITIO AND DFT STUDY.

Eder Severino Xavier* (PQ), Willian Ricardo Rocha (PQ) and Wagner Batista De Almeida (PQ)
e-mail: eder@netuno.qui.ufmg.br.

LQC-MM Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular. Universidade Federal de Minas Gerais Brazil

Palavras

oxide, ab initio, DFT, electronic structure

Introdução

The resulting products of the etoxilation reaction of hydroxilated compounds shows high commercial importance due its possible applications. The main reactant in that type of processes is the eten oxide (EO) an interesting intermediary substance widely used to promote several reactions that allows obtain for example glycols, ethilic ethers, ethanolamines, anionic surfactants among others. The annual global demand on that type of substance is around fourteen million tons and the USA production is among the biggest in the world, besides that the brazilian annual production¹ is near 312.000 tons with the Oxiteno² brazilian company on the leadership production position in the latin american scenary.

Nowadays the utilization of heterogenic catalysis way to obtain low mass derivatives from the ethoxilation of hydroxil compounds has receive large amounts of scientific work and monetary investments mainly in the research places of the biggest players in the world like SHELL, DOW, BASF, UNION CARBIDE and MITSUBISHI. Today only technical informations are reported about catalysts performances.

The aim of this work is to contribute to clear the available information about the electronic molecular structure of reactants, transition state and products of etoxilation reactions as first step to make clear the way to produce a new catalyst.

Resultados e Discussão

We are foccusing our attention on the reaction of ethilen oxide with watter, catalized by hydrocloric acid. On the figure 1 is displayed the optimized structure of the ethilen oxide.

Figura 1. Optimized structure of ethilen oxide.

² <http://www.oxiteno.com.br>

Chave:

ethilen

On the figure 2, we show the homo and lumo orbital picture of the optimized structure of the reactant ethilen oxid. The homo orbital is mainly formed by the combination of the carbons and oxigen p orbitals. As first approach we have made use of the 6-31g(d,p) basis set at Hartree-Fock ab initio level of calculation and the same basis set in conjunction with the BLYP, BP86 and PBE exchange-correlation functionals at DFT level of calculations.

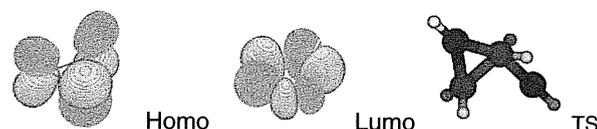


Figura 2. The homo and lumo orbitals of ethilen oxide and the transition state (TS) structure.

Tabela 1. Energy values calculated for the ethilen oxid molecular orbitals and the transition state (TS).

structure	HOMO	LUMO	TS
Energy*	-20.296	-0.367	-150.928

* all values in Hartrees.

Conclusões

At this moment, we need more calculations to produce a more accurate picture of the total process. In order to use our designed catalyst we need to increase both, the electronic correlation and basis set.

Agradecimentos

The authors would like to thanks the Brazilian scientific support agencies: CNPq, FAPEMIG and Capes for the monetary support.

¹ Martins, I., Cardoso, D., *Quim. Nova.*, **2005**, 28(2), 264.

THEORETICAL MODELLING OF CHARGE TRANSFER PROCESSES INVOLVING METALLOPHthalOCYANINES:

FePc...HYDRAZINE AND NiPc...CHLOROPHENOL

Gloria I. Cárdenas-Jirón (PQ)

gcardena@usach.cl

Laboratory of Theoretical Chemistry, Faculty of Chemistry and Biology,
University of Santiago de Chile (USACH), Zip 40, mail 33, Santiago, CHILE

Palavras Chave: charge transfer, phthalocyanine, hydrazine, chlorophenol

Introdução

Charge transfer reactions where participate metallophthalocyanines (MePc) are usually well studied from electrochemistry viewpoint, and a little has been done from theoretical chemistry viewpoint. We have applied a theoretical methodology at B3LYP/LACVP(d) level of calculation, to study the charge transfer process in the gas phase occurring in the systems: iron phthalocyanine (FePc)...hydrazine($N_2H_3^-$)¹ (Figure 1) and tetrasulpho substituted nickel phthalocyanine (NiTSPc)...chlorophenol(CP) (Figure 2).

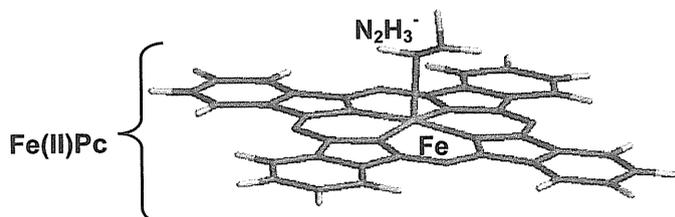


Figure 1. Molecular structures of iron(II) phthalocyanine (Fe(II)Pc) and the anionic hydrazine species ($[N_2H_3^-]$).

Resultados e Discussão

Using the models previously applied to the hydrazine oxidation mediated by Co(II)Pc¹, we studied the same type of reaction but now mediated by Fe(II)Pc. We built an energy profile along the reaction coordinate, and we identified the oxidation of four electrons from $[N_2H_3^-]$ toward Fe(II)Pc. At difference with respect to happened with cobalt, the reaction with iron showed to be a fully through-bond charge transfer mechanism. Charge transfer descriptors (spin density, electronic population, condensed Fukui function) showed a participation of the iron atom along the oxidation process. These results suggest an explanation of the experimental results, a higher catalytic activity is observed for Fe(II)Pc in comparison with Co(II)Pc. The oxidation for a set of six chlorophenols mediated by NiTSPc³ was studied. In order to identify which electronic structure gives account of the charge transfer from CP toward NiTSPc, we analyzed

four different conditions for both CP and NiTSPc, CP as anion and as a radical species (oxidized species), and for NiTSPc the Ni(II) and Ni(III) species (oxidized form). The obtained results showed that the charge transfer occurs for the anionic form of CP in interaction with the Ni(III) species, and that the amount of charge transfer is dependent of the CP structure, in agreement with experimental results⁴.

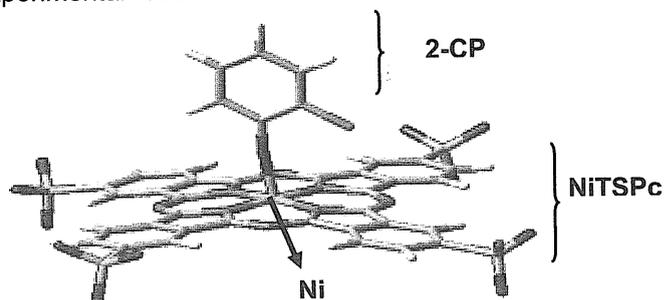


Figure 2. Molecular structures of tetrasulpho substituted nickel(II) phthalocyanine (NiTSPc) interacting with 2-chlorophenol (CP).

Conclusões

Theoretical methodologies showed to be able to identify the structural and electronic characteristics of the species involved along the oxidation processes. Further, they allowed quantify the charge transfer and to relate it with their molecular structure.

Agradecimentos

The author thanks Projects FONDECYT Líneas Complementarias N° 8010006 and FONDECYT N° 1060203 from CONICYT (CHILE). It is also appreciated the computational time by Project DICYT-USACH Apoyo Complementario (CHILE).

¹ Paredes-García, V.; Cárdenas-Jirón, G. I.; Venegas-Yazigi, D.; Zagal, J. H.; Páez, M.; Costamagna, J. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, 109, 1196

² Cárdenas-Jirón, G. I.; Paredes-García, V.; Venegas-Yazigi, D.; Zagal, J. H.; Páez, M.; Costamagna, J. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 11870

³ Berrios, C.; Cárdenas-Jirón, G. I.; Marco, J. F.; Gutiérrez, C.; Ureta-Zañartu, M. S. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 11, 2706.

⁴ Berrios, C.; Doctorate Thesis, USACH, 2007, CHILE.

DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE ^{13}C EM ALCALÓIDES APORFÍNICOS. AVALIAÇÃO DO USO DO MODELO PCM.

Denis J. Gulin* (PG), Ana L. L. Lordello (PQ), Eduardo L. de Sá (PQ)

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil. deninho@quimica.ufpr.br

Palavras Chave: alcalóides aporfínicos, RMN, PCM

Introdução

Embora os princípios gerais e algoritmos de cálculo de blindagens nucleares estejam amplamente descritos na literatura, encontra-se ainda poucas publicações que trazem comparações entre diferentes modelos e conjuntos de bases aplicados a moléculas orgânicas de médio e grande portes. Encontra-se também que o nível de cálculo exigido para uma grande acurácia de resultados de cálculos de deslocamentos químicos (δ) é muito grande, geralmente chegando ao limite dos recursos computacionais comumente encontrados em laboratórios de Química Computacional. Zuschneid *et al* [1], por exemplo, publicaram que o melhor método para cálculo de δ para hidrocarbonetos pequenos é o **MP2/cc-pVTZ**.

Com isso em mente, este trabalho visa a avaliação do uso do modelo **PCM** em cálculos de δ para a determinação de um método de cálculo de acurácia razoável o bastante, considerando o custo-benefício pela qualidade dos resultados, para se poder englobar a determinação teórica de δ em análises rotineiras.

Resultados e Discussão

Conforme estudo anterior [2], o uso de conjuntos de bases de qualidade duplo zeta com o funcional **B3LYP** rende melhores resultados frente aos de qualidade triplo zeta, para cálculos de δ para a classe de compostos estudada. Assim, partindo-se das geometrias dos alcalóides obtidas por otimização em nível **PCM/B3LYP/6-31G**** foram calculadas as constantes de blindagens nucleares isotrópicas (em fase gasosa e em CHCl_3), utilizando-se a metodologia **GIAO**, em 3 níveis de teoria com conjuntos de bases de qualidade duplo zeta (**6-31G**, **6-31G**** e **LANL2DZ**).

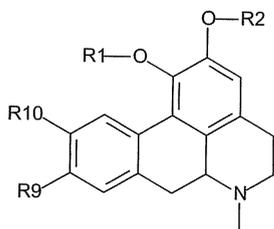


Figura 1. Estruturas dos alcalóides estudados

Os alcalóides aporfínicos estudados contêm o núcleo em comum apresentado na Figura 1, onde

R1 e R2 podem ser H ou H_3C , enquanto que R9 e R10 podem ser H, HO, CH_3O . A avaliação dos resultados obtidos se deu por comparações entre os δ experimentais encontrados na literatura e os δ calculados nos níveis de teoria citados. A análise dos δ calculados deu-se por avaliação de dados estatísticos extraídos de gráficos δ calculados x δ experimentais (Tabela 1), tais como coeficiente de correlação linear (**R**), desvio-padrão (**DP**), coeficientes linear (**CL**) e angular (**CA**) e também através do erro-padrão (**EP**).

Tabela 1. Intervalos para os parâmetros estatísticos retirados dos gráficos δ calculados (em nível **B3LYP/6-31G**) x δ experimentais para os alcalóides estudados

*	CL	CA	R	DP	EP
(a)	-4,481 a -2,892	0,982 a 0,999	0,993 a 0,998	2,919 a 5,089	5,578 a 6,807
(b)	-4,320 a -2,690	0,994 a 1,019	0,995 a 0,998	2,931 a 4,275	4,465 a 5,617

* cálculos de δ na (a) presença e (b) ausência de CHCl_3 .

Comparando-se os resultados deste trabalho com o estudo anterior [2], a inclusão de solvente (através do modelo **PCM**) nas etapas de otimizações de geometrias leva a melhores resultados para os cálculos de δ . Porém, quando comparados os resultados para os δ calculados na presença e na ausência do solvente (a partir de geometrias otimizadas em nível **PCM/B3LYP/6-31G****), nota-se que o uso do **PCM** nesta etapa do cálculo não leva a melhoria nos resultados (Tabela 1). Assim, os resultados obtidos até aqui sugerem que a melhor opção está no uso do modelo do contínuo polarizável (**PCM**) somente na otimização de geometria, e não durante o cálculo de δ .

Agradecimentos

À CAPES, CNPq, DQ-UFPR, PPGQ-UFPR.

¹ Zuschneid, T.; Fischer, H.H.; Handel, K.A.; Hafelinger, G. Z. *Naturforsch.*, **2004**, p. 1153.

² Gulin, D. J.; Lordello, A. L. L.; Sá, E. L. de. *Livro de Resumos do XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica (SBQT)*, **2005**, p. 31.

THE CALCULATION OF ELECTROSTATIC INTERACTIONS BETWEEN PROTONS AND MOLECULES BY ATOMIC MULTIPOLES FROM THE QUANTUM THEORY OF ATOMS IN MOLECULES

Eduardo F.F. Rodrigues (IC), Eduardo L. de Sá (PQ), Roberto L.A. Haiduke (PQ)*

haiduke@quimica.ufpr.br

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990, Curitiba, PR, Brazil.

Keywords: atomic multipoles, QTAIM, CHELPG charges, electrostatic interaction, electrostatic potentials.

Introduction

The Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM)¹ presents a unique way of partitioning regions of a molecule that belong to any of its atoms. This procedure is carried out through a topological analysis of the observable three-dimensional molecular electronic density, searching for zero-flux surfaces. Hence, different atomic properties are accessible and atomic multipoles can be cited as important examples. An interesting characteristic of QTAIM is that molecular properties can be given as sums of atomic quantities as, for instance, the molecular dipole moment, that is composed of two sums: one in terms of atomic charges and another for atomic dipoles. However, a large number of studies still concentrates only on the usage of atomic charges. Although this way of treating common problems should be correct, the results are often incomplete due to the neglecting of other important electrostatic contributions.²

The objectives pursued here are the analysis and comparison of electrostatic interactions between protons and some simple linear molecules (H₂, HF, HCl, HBr, HCN, HNC, and CO) as predicted by QTAIM multipoles (charges, dipoles, and quadrupoles) and also by CHELPG charges in proton-molecule arrangements where a proton is located at points along the molecular axis in distances between 3 and 8 Å from the terminal atoms. Polarization effects caused by the proton on molecular electronic densities are easily included by the recalculation of atomic multipoles in each proton-molecule arrangement.

Results and Discussion

Firstly, we analyze the molecular dipole moments given by atomic quantities. QTAIM molecular dipole moments are in satisfactory accordance with reference values (theoretical and experimental). It should also be noticed that the direction of the molecular dipole moments in HNC and CO is a result of the sum involving large atomic dipole moment components surpassing atomic charge contributions to these molecular quantities. Such result can be attributed in a large extent to an isolated electronic pair on Carbon in both these

molecules. However, the atomic dipole moment contributions are comparatively quite large and can not be neglected for the other molecules studied too. The agreement of CHELPG molecular dipole moments with the reference ones is always worse than those given by QTAIM multipoles, except for HF. The most compromising case is that of CO, for which molecule CHELPG charges predict a negligible dipole moment.

Furthermore, electrostatic potentials at the proton position as given by QTAIM multipoles, up to atomic quadrupoles, are always in better agreement with the theoretical reference values than those calculated with CHELPG charges. However, for HF and HCN the discrepancies between both formalisms is not so large. The cases in which significant differences were found, with poor electrostatic potentials derived by CHELPG charges, are identified as those involving large atomic dipole (CO and HNC) or atomic quadrupole contributions (H₂ and HCl) to the electrostatic potentials. The polarization caused by the proton on molecules was found to be critical in the prediction of these potentials by atomic quantities.

Conclusions

QTAIM multipoles, up to atomic quadrupole moments, are better in reproducing the electrostatic interaction between a molecule and a proton than CHELPG charges for all the molecules studied, with large differences between both formalisms for H₂, HCl, HNC, and CO. Moreover, the polarization effects caused by the proton were very important for the description of these interactions.

Acknowledgments

The authors acknowledge Dr. Roy Edward Bruns (IQ-UNICAMP) for computational resources.

¹ Bader, R.F.W.; *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*, Clarendon Press: Oxford, 1990; Bader, R.F.W.; *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9.

² Haiduke, R.L.A. e Bruns, R.E. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2680.

ESTRUTURA ELETRÔNICA E REATIVIDADE DA FLUMEQUINA

Denis J. Gulin¹ (PG), Carla Sirtori² (PG), Ana M. L. Agüera² (PQ), Sixto M. Rodríguez² (PQ), Roberto L. A. Haiduke¹ (PQ), Eduardo L. de Sá¹ (PQ) (edulsa@quimica.ufpr.br)

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Cx. Postal 19081, CEP 81531-990, Curitiba, Paraná. E-mail:edulsa@quimica.ufpr.br

²Departamento de Hidrogeología y Química Analítica, Universidade de Almería, Ctra. Sacramento s/n, La Cañada de San Urbano 04120 - Almería - Espanha

Palavras Chave: flumequina, QTAIM, Superfícies de Potencial,

Introdução

As fluoroquinolonas são antibióticos sintéticos, que atuam na inibição da *DNA-girase* e *topoisomerase IV*, impedindo a replicação e transcrição do DNA de bactérias, por isto apresentam uma ampla aplicação clínica e veterinária. O uso de fluoroquinolonas em animais de corte e em aquicultura tem gerado grande preocupação, pois o seu excesso no meio ambiente tem contribuído para o aumento da resistência bacteriana a estes antibióticos, fato que é agravado por sua baixa degradabilidade¹. Um estudo mecânico-quântico da estrutura molecular da flumequina seria valioso na elucidação de mecanismos de degradação e no desenvolvimento

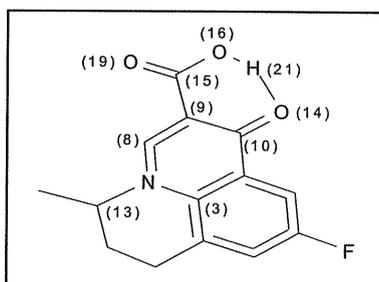


Figura 1. Estrutura da flumequina

de métodos de separação e quantificação desta substância em águas residuais. Este trabalho objetiva a determinação das cargas atômicas de Mülliken e QTAIM², calculadas por B3LYP/LANL2DZ, e das superfícies de potencial eletrostático derivado da função de onda molecular (*true electrostatic potential*) da flumequina (uma fluoroquinolona tricíclica), representada na Figura 1.

Resultados e Discussão

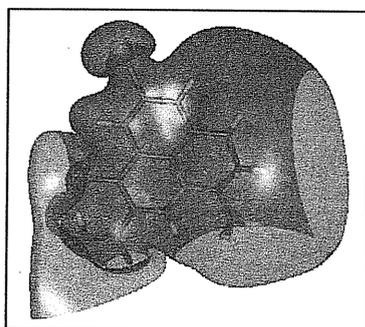


Figura 2. Superfície de potencial eletrostático da flumequina gerado pelo programa molden³

Tabela 1. Cargas atômicas de Bader e Mülliken calculadas para os principais átomos da molécula de flumequina.

Átomo	Bader	Mülliken	Átomo	Bader	Mülliken
F	-0,54	-0,23	C ₁₃	+0,26	+0,01
N	-0,94	-0,18	O ₁₄	-0,93	-0,37
C ₃	+0,25	+0,03	C ₁₅	+1,18	+0,19
C ₈	-0,33	-0,29	O ₁₆	-0,94	-0,30
C ₉	-0,01	+0,01	O ₁₉	-0,93	-0,42
C ₁₀	+0,65	+0,14	H ₂₁	+0,67	+0,40

* A numeração dos átomos é mostrada na Figura 1

A análise da Figura 2 mostra que a região na molécula de flumequina mais susceptível a um ataque eletrofílico é aquela composta pelos grupamentos carboxila e carbonila, e que o H₂₁, que participa de uma ligação de hidrogênio intramolecular, apresenta-se com um elevado caráter ácido. Apesar das cargas sobre os átomos de N e F se apresentarem consideravelmente negativas, somente o Flúor se encontra próximo a uma região de potencial eletrostático negativo, o que pode ser explicado pelo fato de que o nitrogênio encontra-se próximo de vários átomos de carbono cuja carga positiva varia de +0,01 até +0,34. A discordância entre as cargas atômicas calculadas pelos métodos de Mülliken e Bader é enfática para os átomos mais centrais na flumequina.

Conclusões

Regiões da molécula de flumequina mais susceptíveis a ataques eletrofílicos foram mapeadas por cálculos de cargas atômicas e de superfícies de potencial eletrostático.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, Prof. R. E. Bruns (IQ-UNICAMP), PPG-Química/UFPR.

¹DRLICA, K.; ZHAO, X.; *Micr. Mol. Bio. Rev.* **1997**, *61*, 377.

²BADER, R.F.W.; *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*, Clarendon Press: Oxford, 1990; Bader, R.F.W.; *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9.

³<http://www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html>

TERMODINÂMICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE DIMETILSULFÓXIDO EM FASE-LÍQUIDA

Leonardo Baptista (PG)^{1,*}, Edilson Clemente da Silva (PQ), Graciela Arbilla (PQ)

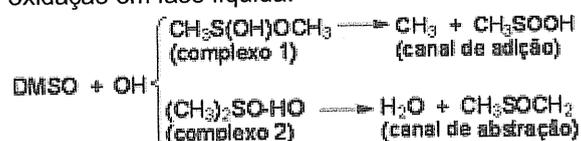
Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, CT Bloco A sala 408, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro 21945-900

*e-mail: baptista@iq.ufrj.br

Palavras Chave: Oxidação do DMSO, IEFPCM, termodinâmica, fase-líquida

Introdução

O dimetilsulfóxido (DMSO) é um intermediário muito importante no mecanismo de oxidação de sulfeto de dimetila (DMS) por radicais OH na atmosfera. Espera-se que, na atmosfera, o DMSO seja oxidado pelo radical OH em fase homogênea e heterogênea na presença de gotas de nuvens e do aerossol atmosférico, de acordo com o mecanismo proposto no Esquema 1. O objetivo deste trabalho é a análise dos parâmetros estruturais e termodinâmicos da reação de oxidação em fase líquida.



Esquema 1: Mecanismo de oxidação do dimetil sulfóxido pelo radical hidroxila

A termodinâmica do processo foi analisada segundo três aproximações distintas: Reação em fase gasosa assistida por moléculas do solvente (considerando cinco esquemas de microsolvatação), reação em fase líquida em um meio contínuo polarizável e a combinação do meio contínuo polarizável com uma molécula explícita do solvente. Todo o estudo foi realizado em nível MP2/6-311G**, o efeito do solvente foi incluído utilizando o formalismo de equações integrais do modelo contínuo polarizado, IEFPCM. Todo o estudo foi realizado utilizando o pacote Gaussian 03.

Resultados e Discussão

Os valores calculados de ΔG da reação de formação dos complexos fracamente ligados e dos produtos de cada canal de oxidação estão listados na Tabela 1. Ao considerarmos moléculas do solvente como assistentes do mecanismo em fase gasosa, pode-se observar dois perfis distintos: a) A formação dos dois complexos se torna endoérgica quando as moléculas de água estão interagindo com o DMSO; b) Os dois canais de oxidação são favorecidos devido à ligação de hidrogênio entre as moléculas do solvente e o radical OH. No caso do solvente como um meio contínuo, os resultados obtidos para a termodinâmica são similares à reação em fase

gasosa sem moléculas de água¹. Foi observado que a orientação das moléculas do solvente em relação aos reagentes exerce uma grande influência na geometria das espécies que participam do mecanismo e na termodinâmica do processo. Logo, não é possível ignorar a influência das interações específicas entre soluto e solvente no mecanismo de oxidação.

Tabela 1 : Valores calculados de ΔG de reação para a formação dos complexos fracamente ligados e dos produtos de cada canal de oxidação. Valores em kcal mol⁻¹

	Complexos fracamente ligados	Produtos
Primeiro esquema de microsolvatação		
Adição	3,37	-15,11
Abstração	0,01	-14,53
Segundo esquema de microsolvatação		
Adição	-2,97	-18,81
Abstração	-3,34	-15,27
IEFPCM		
Adição	3,42	-7,61
Abstração	2,54	-14,21
IEFPCM combinado com o primeiro esquema de microsolvatação		
Adição	7,29	-8,60
Abstração	4,66	-14,77
IEFPCM combinado com o segundo esquema de microsolvatação		
Adição	-3,41	-18,02
Abstração	-2,72	-22,63

Conclusões

A termodinâmica do mecanismo de oxidação do DMSO foi estudada e avaliada a importância das interações específicas entre soluto e solvente para o mecanismo. Para esta reação não é possível ignorar a influência das interações específicas entre soluto e solvente, devido as alterações observadas nos parâmetros termodinâmicos e estruturais.

Agradecimentos

A CAPES, CNPq e FAPERJ pelo suporte financeiro ao projeto e a Dr^a. Clarissa de Oliveira da UFRJ pelo auxílio dado a este trabalho.

¹a) S. M. Resende, J. C. de Bona, P. S. Sombrio, *Chemical Physics*, 2005, **309**, 283; b) N. González-García, A. González-Lafont, J. M. Lluch, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 798

THEORETICAL CALCULATIONS OF THE UV-VIS ABSORPTION SPECTRUM OF KAEMPFEROL IN METHANOLIC SOLUTION.

Tarciso S. de Andrade-Filho*(PG), Tamires C.S. Ribeiro(IC), Brenda B. Moreira(IC) and Jordan Del Nero(PQ). tarciso@ufpa.br

Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém, Pará, Brazil.

Keywords: Kaempferol, Sequential Monte Carlo/quantum mechanical approach, Solvent effects, Absorption spectrum

Introduction

Flavonoids have been shown to possess a range of biological activities that are consistent with them contributing to the protection afforded by a diet rich in fruit and vegetables against degenerative diseases such as diabetes, cardiovascular diseases and cancer. Flavonols is a subset of related structures within the flavonoids, are present in human diets predominantly as Kaempferol (KP). Obviously the theoretical study of KP activities for possible medical or chemical interest implies the necessity of understanding the activities of KP in solution. Thus, to understand the behavior of KP in methanolic solution in this modeling we performed a systematic study of the solvent effects on the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of Kaempferol molecule using the sequential Monte Carlo/quantum mechanical (S-MC/QM) approach. NVT Monte Carlo (MC) simulation was implemented to generate the structures of the molecular liquid with all non-core electrons. The first solvation shell calculation involves the ensemble average of 125 quantum mechanical (QM) calculations corresponding to one KP as solute surrounded by 33 MeOH solvent molecules and the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition energy calculations were performed by the QM INDO methodology with an adequate anti-symmetric wave function. We used the autocorrelation function of the energy to sample only independent or statistically relevant configurations. The KP molecule is described quantum mechanically using the hybrid B3LYP density functional and 6-31+G** basis set. The density functional theory calculation was performed by Gaussian 98 program and the MC simulation was performed with the DICE program.

Results and Discussion

The study of hydrogen bonds (HBs) has been a central topic in chemistry and biology and it is now attracting considerable interest in physics. In this work, in 125 MC configurations we found 306 HBs formed between KP and MeOH. This gives an average of 2.5 HBs formed. We found for that out of the 1.6% configurations analyzed KP makes no HBs with MeOH but in 3.2% of configurations it forms one, in 53.6% it forms two, in 32.8% it forms three, in 8.0% it forms four and

in 0.8% of the configurations KP forms five HBs with MeOH. The the gas phase $\pi \rightarrow \pi^*$ transition energy is obtained as 351.1 nm. Unfortunately, this transition is not known experimentally. The $\pi \rightarrow \pi^*$ average transition energy of KP is obtained as 353.2 ± 0.27 nm due to one HB. For two, three, four and five HBs, the $\pi \rightarrow \pi^*$ average transition energies are obtained as 354.4 ± 0.19 , 354.9 ± 0.31 , 353.4 ± 0.12 and 355.2 ± 0.25 nm, respectively. On average, the HB shell $\pi \rightarrow \pi^*$ average transition energy is obtained as 354.7 ± 0.28 nm which is accordingly to the experimental result of KP in MeOH. For the first solvation shell 125 QM calculations of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition were performed and their calculated values were averaged out. The analysis of the statistical convergence is demonstrated in Fig. 1. It can be seen that the average transition energy is obtained as 358.6 ± 0.34 nm which is in better agreement to the experimental result of KP in MeOH (360 nm) than that obtained with the HB shell.

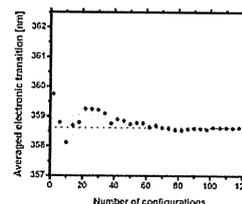


Figure 1. Statistical convergence of the average value of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition energy of KP in MeOH

Conclusion

In this work we analyzed the solvent effects on the $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition of KP in MeOH through the S-MC/QM approach. The structural analysis of the solution revealed that KP can form up to 5 HBs with MeOH. An all-electron calculation of the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of KP within the first solvation shell gives an average transition energy of 358.6 ± 0.34 nm, which is in good agreement with the solution experimental result of 360 nm.

Acknowledgement

Work supported by PIBIC/CNPq and CAPES agencies.

¹Gronbaek, M. et al., *Brit. Med. J.* **1995**, 310, 1165.

²Fang, F. et al. *Food Chemistry*. **2007**, 101,428.

³Frisch, M.J. et al. GAUSSIAN 98, Revision A.11.2, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.

⁴Coutinho, K. et al. *J. Chem. Phys.* **113**, 9132 (2000).

⁵Coutinho, K., Canuto, S. DICE: A Monte Carlo Program for Molecular Liquid Simulation, University of São Paulo, 1997.

ESTUDO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DAS SUPERFÍCIES (10 $\bar{1}0$) E (11 $\bar{2}0$) DO ZNO.

Naiara Letícia Marana¹ (IC)*, Júlio Ricardo Sambrano (PQ)

namarana@fc.unesp.br

Grupo de Modelagem e Simulação Molecular, UNESP, Bauru, SP, CEP 17033-360, Brasil.

Palavras Chave: ZnO, DFT, varistor, wurtzita, CRYSTAL

Introdução

O óxido de zinco (ZnO) cristaliza-se preferencialmente em uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita que tem se tornado alvo de inúmeras pesquisas devido as suas várias aplicações tecnológicas tais como células foto-voltáicas, varistores¹, catálise, sensores de gás e quimissorção. Devido as grandes versatilidades do ZnO, fez-se um estudo computacional das propriedades eletrônicas e estruturais das superfícies não-polares (10 $\bar{1}0$) e (11 $\bar{2}0$).

A simulação foi desenvolvida com o programa CRYSTAL03 aplicando-se a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) à modelos periódicos com o funcional B3LYP associado ao conjunto de funções de base 6-31G* para os átomos de Zn e O.

Resultados e Discussão

Inicialmente minimizou-se a energia total da célula unitária em relação aos coeficientes dos orbitais mais externos dos átomos de Zn e O. Numa segunda etapa otimizou-se os parâmetros de rede *a* e *c* e parâmetro interno *u*, que foram comparados com os dados experimentais² (em parênteses), sendo os valores calculados: *a* = 3,259 Å (3,25 Å), *c* = 5,205 Å (5,207 Å) e *u* = 0,382 (0,385 Å). Os resultados indicam um acréscimo de 0,27% para o parâmetro *a*, um decréscimo de 0,03% para o parâmetro *c* e 0,77% para o parâmetro *u*.

A escolha do número de camadas foi realizada considerando a energia de superfície que é definida como $E_{sup} = 1/2A (E_{slab} - nE_{bulk}/2)$, em que E_{slab} é a energia do slab correspondente, *n* o número de unidades de ZnO contidas neste slab, E_{bulk} a energia total do cristal e *A* é a área referente ao *bulk*.

Desta forma, avaliou-se as superfícies com 8, 10, 12, 14, 16 e 18 camadas, as energias foram calculadas, observando-se que houve uma convergência: 1,72 eV e 1,65 eV para as superfícies (10 $\bar{1}0$) e (11 $\bar{2}0$) respectivamente. As propriedades eletrônicas são descritas em função da estrutura de bandas, densidade de estados e *gap*.

Analisando-se a densidade de estados observou-se uma maior contribuição dos orbitais 4*s* e 2*p_z* do Zn para banda de condução (BC) e dos orbitais 2*p* do O para a banda de valência (BV).

O *gap* observado para as superfícies é direto entre os pontos Γ - Γ de 2,97 eV e 3,08 eV para (10 $\bar{1}0$) e (11 $\bar{2}0$), respectivamente. Estes valores se apresentaram inferiores ao *gap* direto calculado para o *bulk*, 3,18 eV.

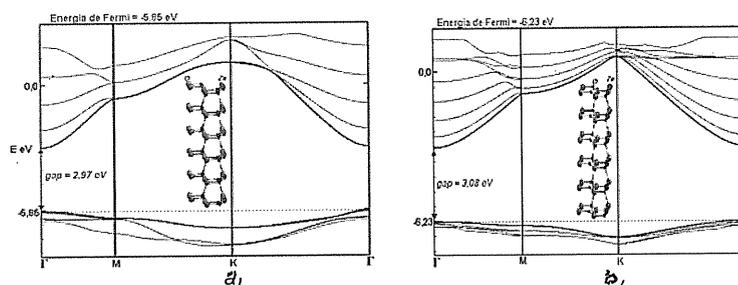


Figura 01: Estrutura de bandas (a) superfície (10 $\bar{1}0$) e (b) superfície (11 $\bar{2}0$).

Conclusões

As principais conclusões são descritas a seguir:

- 1- O *band gap* e energia de superfícies estão em concordância com os dados experimentais e teóricos dispostos na literatura.
- 2- A contribuição dos orbitais 4*s* e 2*p_z* do Zn são os que apresentam uma maior contribuição para a BC
- 3- Os orbitais 2*p* para os átomos de O apresentam uma maior contribuição para a BV.
- 4- O *gap* é direto nos pontos Γ - Γ para o *bulk* e ambas superfícies.
- 5- A simulação desenvolvida demonstrou que o funcional B3LYP pode ser aplicado no estudo das propriedades eletrônicas e estruturais das superfícies (10 $\bar{1}0$) e (11 $\bar{2}0$).

Agradecimentos

Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico (CNPq) e Universidade Estadual Paulista (Unesp).

¹Kohan, A. F., G. Ceder, et al. (2000). "First-principles study of native point defects in ZnO." *Physical Review B* 61(22): 15019-15027.

²Beltran, A., J. Andres, et al. (2001). "Theoretical study of ZnO (10 $\bar{1}0$) and Cu/ZnO (10 $\bar{1}0$) surfaces." *Chemical Physics Letters* 338(4-6): 224-230.

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE BUCKYBALLS NA RETIRADA DE MOLÉCULAS DE H₂ ARMAZENADAS EM SEU INTERIOR

Julio Rodolfo P. Iank (PG)^{1*}, Kelson M. T. de Oliveira (PQ)¹, Moacir Comar Júnior (PG)¹, Jamal S. Chaar¹ (PQ), Saulo L. Silva¹ (PQ), Marcos Eberlin² (PQ)

*jrgt@click21.com.br

1- Universidade Federal do Amazonas, Laboratório de Química teórica e computacional, Av. Gal. Rodrigo Octávio Jordão Ramos, 3000 – Coroado, Setor Sul do Campus Universitário, 69077-000 Manaus, AM.

2- UNICAMPs, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica. CP 6154. 13083-970 - Campinas, SP

Palavras Chave: Buckyballs, hidrogênio, b3lyp, DFT, espectroscopia de massa,

Introdução

O C₆₀ (buckminsterfulereno) e outras buckybolos (buckyballs) são estruturas que podem ser classificadas como a quarta forma alotrópica de carbono, com propriedades físicas e químicas interessantes. Entre estas, destaca-se sua capacidade de armazenamento e confinamento de diversas espécies moleculares como hidrogênio, fósforo, neônio, deutério, hélio. A incorporação de dessas espécies, em fulerenos endroédricos, especialmente gases nobres e nitrogênio, tem se dado pela inserção sob condições forçadas. Recentemente Komatsu e colaboradores conseguiram inserir uma única molécula de H₂ por uma rota alternativa e comprovado os dados por espectroscopia de massa. Entretanto, há a dúvida se os fragmentos resultantes mostram a saída do gás imediatamente ou pela redução da buckyball a partir da perda de fragmentos de C₂.

Este trabalho investiga a capacidade de confinamento do hidrogênio em sistemas C_n@H₂, a partir do C₆₀, com a redução gradual da buckyball pela retirada de fragmentos de C₂ e a estabilidade decorrente da inserção de uma molécula de H₂ em seu interior. A metodologia aplicada consistiu em abordagem em nível DFT, base 6-31g*, com funcional híbrido b3lyp, tendo sido usado os pacotes Spartan 04® (Linux), e o Gaussian 03W.

Resultados e Discussão

O estudo consistiu em duas fases: 1. Estruturas recompostas após a retirada de fragmentos de C₂; 2. Estruturas sem recomposição da buckyball depois da retirada de um fragmento de C₂, a fim de avaliar a possibilidade de saída de hidrogênio e estabilidade da estrutura (Figura 01). Os cálculos realizados com a recomposição da buckyball após a retirada sucessiva de fragmentos de C₂, mostraram a impossibilidade da saída da molécula de hidrogênio mesmo pela retirada de 20 fragmentos. As energias potenciais calculadas para estes sistemas mostraram-se muito altas, quando comparadas com o sistema inicial C₆₀@H₂ (Graf. 01). Na análise de estruturas sem recomposição da nanoestrutura, os resultados mostraram a expulsão do hidrogênio só se torna possível no C₅₆, após a retirada de dois fragmentos de C₂.

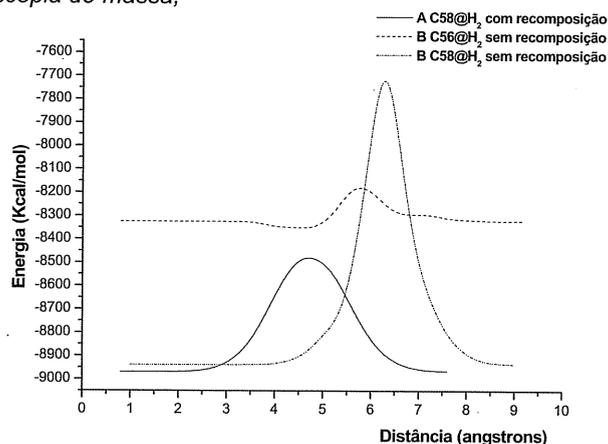


Gráfico 01. Energias de barreira potencial necessária para a retirada da molécula de H₂ de dentro das moléculas C58 e C56, com e sem recomposição da buckyball.

Conclusões

A molécula de H₂ é facilmente expulsa do sistema C_n@H₂ quando são retirados dois fragmentos C₂ sem que haja reestruturação da buckyball. Com a recomposição da nanoestrutura, o H₂ só é expulso quando atinge C₁₄. A diferença na barreira de energia para a retirada de H₂ na estrutura C₅₆@H₂ pode ser comparada às energias de barreira para a retirada do C₅₈, com e sem recomposição da buckyball. Se houver apenas a retirada de um fragmento C₂ a barreira potencial a ser vencida, mesmo sem recomposição da buckyball, é proibitiva. Caso seja fornecida energia em torno de 300 Kcal, além da energia necessária para retirar um fragmento C₂, é possível expulsar o H₂ após a retirada de apenas dois átomos de carbono.

Agradecimentos

FAPEAM, CAPES.

Komatsu, K.; Murata, Y.; Murata, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7153

Schur, D.V.; Tarasov, B.P.; Shulga, Y.M.; Zaginaichenko, S.Y.; Matysina, Z.A. e Pomytkin, A.P.; *Carbon* **2003**, *41*, 1331

Bhattacharya, S.; Kimura, T.; Komatsu, N.; *Chem. Phys Letters*, **2006**, *430*, 435

QSAR AND MEP STUDY OF THE 3-BENZAZEPINE NEW DERIVATIVES

Elierge B. Costa(PG)^{1*}, Williams J. C. Macedo(PG)¹, Saulo L. Silva(PQ)¹, Fábio J. B. Cardoso(PG)¹, Ruth C. O. Almeida(IC)¹, Osmarina P. P. Silva(PG)¹, Helieverton G. Brito(IC)¹, Fábio M. Rosa(IC)¹, João E. V. Ferreira(PG)¹, Antônio F. Figueirredo(PG)¹, Ricardo M. Miranda(PG)¹, José C. Pinheiro(PQ)¹. eliergebc@yahoo.com.br

Laboratório de Química Teórica e Computacional, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CP 101101, CEP 66075-110, Belém, Pa, Amazônia, Brasil.

Keywords: Benzazepines, Chemometric methods, *ab initio* methods.

Introduction

The compounds obtained from 3-benzazepine series are potent and selective when bound to 5-HT_{2C} receptor used in the obesity treatment. The benzazepine series was first studied with the synthesis of 8-bromo-7-methoxy-1-methylbenzazepine(Fig.1) and its derivatives with activity in the 5-HT_{2C} receptor against obesity. In the present work *ab initio* quantum chemical and chemometric methods such as PCA (Principal Component Analysis), HCA (Hierarchical Cluster Analysis) and PLS (Partial least square) using GAUSSIAN 98, PIROUETTE program respectively, were used on these compounds in order to plan new 8-bromo-7-methoxy-1-methylbenzazepine derivatives. The MEP maps were computed from the electronic density and displayed by using the MOLEKEL 4.3 software of new proposed derivatives that allowed to relate structure and activity with the 5-HT_{2C} receptor.

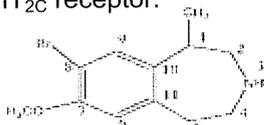


Figure 1. 8-bromo-7-methoxy-1-methylbenzazepine

Results and Discussion

All the compounds were modeled using GaussView program and complete geometry optimization with the *ab initio* Hartree-Fock (HF) method using 3-21G* basis set was performed. Furthermore, molecular descriptors were calculated using the Dragon program. At first, the PCA and HCA analysis were performed on 26 benzazepines compounds and they have shown that the HOMO-1, charge in carbon 11 (QC11), information content index (ICO) and R maximal autocorrelation of lag 2 / weighted by atomic masses (R2m+) descriptors are of fundamental importance to separate the compounds between their high and less active features in the PC1. The first three principal components (PCs) describe 93.21% of the original information for the 26 molecules (Fig.2a). The HCA analysis gives results, which are very similar to those obtained in PCA as one can see in dendrogram depicted in Fig. 2b.

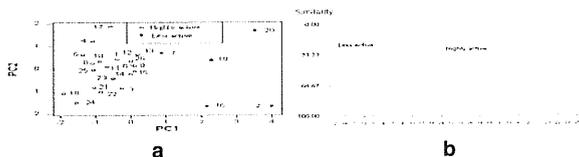


Figure 2. a) PC1-PC2 scores plot for the 26 compounds. b)HCA dendrogram for 26 compounds.

The QSAR model was built using PLS method for 26 compounds (Training set) with three principal components explaining 83.52% of the total variance. The PLS quality model ($pEC_{50} = -0.2524 \text{ HOMO-1} + 0.3255 \text{ QC11} + 0.3488 \text{ ICO} + 0.3405 \text{ R2m+}$) was evaluated for $Q^2=0.84$, $R^2=0.90$, $SEP=0.30$ and $F=47.25$ and obtained for 26 molecules of intern validation. The regression model was applied to predict the unknown activities of 20 benzazepines derivatives new compounds. The new derivatives were designed considering the least values of HOMO-1, combining with the high values of QC11, ICO and R2m+ (see the above model). Through the observation of the maps of the MEP of two of the new proposed compounds we observed that the inclusion of electron-donor groups in the C2 position revealed an increase of the biological activity of the compounds 1 and 2 according to the size of the substituting group and the similar maps in such region (see Fig. 3).



Figure 3. MEP of two of the new proposed benzazepine derivatives.

Conclusions

The model used in the present work can provide a useful tool to predict the activity of the new compounds and also to design new compounds with high activity because the model is robust and satisfactory. The use of the QSAR model along with the MEP maps can provide a valuable insight during the experimental processes of syntheses and biological evaluation of the studied compounds.

Acknowledgments

CNPq and CAPES

¹Smith, B. M. et al.; *Bioorg. Med. Chem. Let.* **2005**, *15*, 1467.

²Cardoso, F. J. B. et al.; *Internet Electronic Journal of molecular Design*, **2007**, *6*, 00

³Cardoso, F. J. B. et al.; *Journal of Molecular Modeling*, **2007**, *In press*.

EFEITOS DO SOLVENTE SOBRE O ESPECTRO ELETRÔNICO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO SIMULAÇÃO HÍBRIDA (S-MC/MQ).

Charles M. Aguilar(PG)*, Wagner B. De Almeida(PQ), Willian R. Rocha(PQ)

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

*charles@netuno.qui.ufmg.br

Palavras Chave: S-MC/MQ, Espectro Eletrônico, Íons de Metais de Transição

Introdução

Reações de hidratação e hidrólise de íons metálicos em solução aquosa representam um modelo fundamental na reatividade e mobilidade destas espécies em ambiente aquático e sistemas biológicos. Assim, muitos processos biológicos dependem da presença de íons metálicos como cofator (participantes em vitaminas) ou, como participantes ativos difusos em componentes usados como agentes diagnósticos ou terapêuticos em ampla variedade de afecções e desordens metabólicas¹. A modelagem do processo de solvatação de íons de metais de transição e complexos metálicos em solução e o entendimento do efeito do meio solvente sobre as propriedades espectroscópicas representa hoje um desafio. O desenvolvimento de potenciais de interação íon-solvente, a possibilidade de diferentes multiplicidades de spin para o íon metálico, o comportamento dinâmico do meio, o efeito das diferentes camadas de solvatação e processos de troca de ligantes envolvendo moléculas do solvente na segunda camada de solvatação são fenômenos importantes que ocorrem quando um complexo ou íon metálico é imerso em solução e representam desafios adicionais a serem considerados. Neste trabalho utilizamos a metodologia de simulação seqüencial Monte Carlo/Mecânica Quântica (S-MC/MQ)², para avaliarmos o efeito do meio solvente sobre o espectro eletrônico de íons de metais da primeira série de transição. O estudo do íon Fe^{2+} em solução aquosa será mostrado.

Resultados e Discussão

Utilizou-se simulações de Monte Carlo (*ensemble* NpT) com métodos quânticos (simulação híbrida S-MC/MQ), onde o potencial clássico de interação intermolecular de pares de Lennard-Jones foi desenvolvido e usado para a amostragem do espaço de fase com a geração de diferentes configurações do complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. A escolha das configurações a serem utilizadas para cálculos quânticos foi feita utilizando-se as funções de correlação da energia, selecionando somente configurações que contribuam para a média total, estatisticamente relevantes. O número de moléculas do solvente utilizadas foi obtido através da análise da função de correlação de pares, $g(r)$. Esta nos indicou

que para a primeira camada de solvatação do íon Fe^{2+} em água há 6 moléculas de água coordenadas, em acordo com os dados experimentais e atestando a qualidade do potencial de interação utilizado. Os cálculos quânticos foram feitos mediante duas aproximações: (1) introduzindo o solvente como cargas puntiformes onde as posições foram orientadas pela simulação, e, (2) incluindo o solvente explicitamente. O espectro eletrônico do $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ foi avaliado utilizando-se a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TDDFT)³. Os resultados seguem na tabela abaixo.

Tabela 1: Comprimentos de onda para as transições $d \rightarrow d$ (em nm).

$\lambda_{\text{transição}}^*$	B3LYP/LANL2DZ		Exp. ⁴
	Gas.	Liq.	
λ_1	995,90	$1222,1 \pm 10,4$	1204,8
λ_2	825,19	$1035,9 \pm 11,9$	961,5

Conclusões

Os resultados S-MC/MQ, obtidos para o íon Fe^{2+} em solução aquosa nos mostra que a inclusão de somente a primeira camada de solvatação é suficiente para descrever as transições $d \rightarrow d$ do íon. Adição da segunda camada não muda os resultados. A estrutura obtida em fase gasosa representa uma média das estruturas no líquido. Portanto, para processos que não ocorrem transições de transferência de carga Metal \rightarrow Ligante, o espectro obtido em fase gasosa se assemelha com o obtido em solução. O estudo das ligações de hidrogênio entre as camadas de solvatação, bem como o uso de diferentes funcionais serão apresentados e discutidos.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG e CAPES.

¹ Thompson, K. H. e Orving, C. *Science*, **2003**, 300, 936.

² Coutinho, K.; Canuto, S. *Adv. Quantum Chem.* **1997**, 28, 89.

³ Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 8218.

⁴ Cotton, F.A.; Meyers, M. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 5023.

ESTUDO DO MECANISMO DE INIBIÇÃO DE CORROSÃO DE DERIVADOS PIRIDÍNICOS POR MÉTODOS DFT E QSPR

Alexandre N. M. Carauta (PQ)^{1*}, José W. de M. Carneiro (PQ)¹, Martha T. de Araújo (PQ)², Elizandra C. S. Elias (PG)³, Erika C. A. N. Chrisman (PQ)³, Peter R. Seidl (PQ)³ e Sonia M. C. de Menezes (PQ)⁴ e Ilson P. Baptista (PQ)⁴

(*) E-mail: ancarauta@uol.com.br.

1. Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense.

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

3. Departamento de Processos Orgânicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

4. CENPES-PETROBRAS.

PALAVRAS-CHAVES: derivados piridínicos, corrosão, DFT, QSPR.

O tipo de interação entre os inibidores de corrosão e superfícies metálicas ainda é razão de muita controvérsia.

Técnicas de análises QSPR são atualmente bem estabelecidas e frequentemente empregadas para correlacionar propriedades físico-químicas simples ou complexas com a estrutura molecular, representada por uma série de descritores.

Este trabalho tem por objetivo investigar o mecanismo de interação entre derivados piridínicos, que são utilizados como inibidores de corrosão, e um tipo específico de aço.

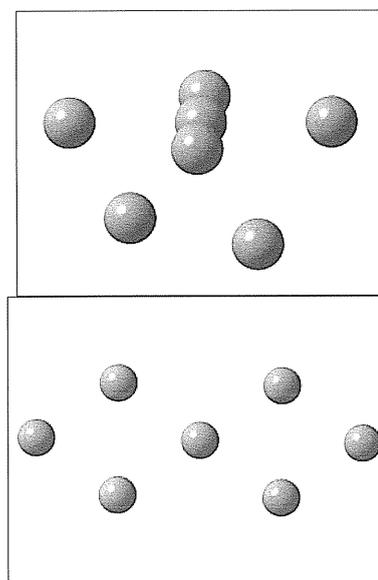
Um conjunto de 8 compostos derivados da piridina foi submetido a cálculos MM/QM (Monte Carlo – MMFF/AM1) para obtenção dos parâmetros estruturais (descritores). Para o desenvolvimento sistemático das equações multilíneas QSPR foi utilizado o método Heurístico. Modelos de superfície metálica representados por diferentes números de átomos de ferro foram calculados utilizando o método DFT (uB3LYP/LANL2Dz) e sua interação com a piridina e seus derivados segue sendo avaliada.

A melhor correlação obtida pela metodologia QSPR foi entre a eficiência de inibição (EF) calculada e descritores quanto-mecânicos relativos à carga (P), conforme mostra a equação da reta abaixo com os respectivos parâmetros estatísticos.

$$EF = 112,08 (\pm 11,04) P - 127,93 (\pm 16,72)$$

$$R^2 = 0,9449 \quad F = 102,98 \quad S^2 = 21,87 \quad R^2_{\text{CROSS}} = 0,9285$$

Modelos da superfície metálica com 5, 7 e 11 átomos de ferro com uma ou duas camadas foram criados a partir dos parâmetros geométricos obtidos a partir de dados de RX da literatura. Dois modelos estudados com 7 átomos de ferro são mostrados na figura abaixo.



(A) (B)
Figura 1 – Modelos com 7 átomos de ferro com duas camadas (A) e uma camada (B).

A correlação obtida entre a eficiência e o parâmetro P sugere que o processo de quimissorção parece ser o mais importante. Estudos da simulação da deposição dos inibidores a partir de várias orientações sobre essas superfícies estão sendo realizados a fim de tentar identificar qual o mecanismo preferencial de interação.

Agradecimentos

FINEP/CNPq/PETROBRÁS

INHIBITION OF ENZYMATIC ACTIVITY OF PLA₂ FROM *C. ADAMANTEUS* VENOM BY DIPYRONE AND 1-PHENYL-3-METHYL-5-PYRAZOLONE

S. L. da Silva^{1,*} (PQ), Andrana K. Calgarotto² (PG), Victor Maso² (PG), Clebson L. Veber³ (PG), José A.F.P. Villar³ (PG), Alfredo R.M. Oliveira³ (PG), Jamal S. Chaar¹ (PQ), Moacyr Comar Jr.¹ (PQ), K.M.T. Oliveira¹ (PQ), S. Marangoni² (PQ)

¹Depto de Química, ICE, Universidade Federal do Amazonas – UFAM, Manaus, AM., 69077-000, Brazil., ²Depto de Bioquímica, IB, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, S.P., 13100-000, Brazil., ³Depto de Química, SCE, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR., 81531-990, Brazil. *biomol2@hotmail.com

Palavras Chave: PLA₂; dipyrono; PMP; molecular modeling; OPLS

Introduction

Phospholipases A₂ (PLA₂) are enzymes that act over cell membrane phospholipids release arachidonic acid (AA), precursor of pro-inflammatory eicosanoids (prostaglandins (PGs) and leukotrienes (LTs)). Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) reduce the conversion of AA in PGs, but not LTs. The high levels of LTs are directly linked to adverse effects in the gastric and renal tracts as observed in patients that use NSAIDs. Dipyrono is a NSAID utilized as analgesic, antipyretic and anti-inflammatory drug by inhibition of ciclooxigenases. In this work we studied of the influences of dipyrono (DIP) and other analog compound (1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone - PMP) on PLA₂. The kinetic behavior of the PLA₂ from snake venom was studied. Finally, we utilized molecular modeling to understanding the enzymatic behavior and verify the possible points of interaction of DIP and PMP with this PLA₂.

Methodology

The measures of enzymatic activity were performed using the substrate (4-nitro-3-octanoyloxy-benzoic acid). The molecular models utilized a crystalline structure of *C. atrox* PLA₂ (1PP2-PDB). The molecules of DIP and PMP were inserted inside of the active site of this PLA₂ and the geometry of a spherical region of 14 Å³ containing the inhibitor and all the active site was optimized through the molecular mechanics method OPLS (Optimized Potential for Liquid Simulations) until a RMS gradient of 10⁻⁴ kcal Å⁻¹ mol⁻¹.

Results and Discussion

The results of enzymatic kinetics essays in presence and absence of DIP and PMP inhibitors have shown that both compounds are able to inhibit the enzymatic activity of PLA₂, however the DIP is a more efficient inhibitor than PMP. The molecular models that were obtained in this work show that the high efficiency of PLA₂ inhibition by dipyrono is due to its favorable positioning inside of the

enzyme's active site. The DIP occupy a region very near of the PLA₂s catalytic site, thus it favors the binding through hydrogen bonds of DIP sulfonate and amino groups to Asp 49 and Gly 30 amino acids, respectively. The PMP is linked to the PLA₂ just by hydrophobic interactions and two water molecules (HOH 162 e HOH 201) occupy the same sulfonate and amino groups region of DIP. The binding of DIP to Asp 49 and Gly 30 of PLA₂ forms a more stable complex that avoid the substrate to enter in the active site and also destabilize the ligand loop of calcium. These two effects make the dipyrono a more efficient inhibitor of PLA₂ than PMP.

Conclusions

The molecular modeling helped understanding the difference between the inhibitions provoked by DIP and PMP. The pirazolonic and aromatic rings, from both inhibitors occupy the hydrophobic region formed by amino Leu 2, Phe 5, Ile 9 acids. Furthermore the oxygen atom of cetone group is oriented, in both models, to the α-amino group from the chain side of Lys 69. In the PLA₂ calcium-dependent catalytic region, the Asp 99 and His 48 amino acids activate a water molecule and, through the basic general catalysis, hydrolyze the phospholipid. The calcium is coordinated by Tyr 28, Gly 30, Gly 32 and Asp 49 amino acids and it is the responsible for polarization and correct positioning of the phospholipid sn2 ester carbonyl, providing an adequate region for the nucleofilic attack from the water molecule. Clinical studies showed that dipyrono seems to present a small anti-inflammatory effect in concentrations normally utilized in human beings, but not any deep study was made about dipyrono and PLA₂s. These results shown that dipyrono can competitively inhibit the PLA₂ and can serve as basis to develop new chemical structures that can possibly inhibit selectively the PLA₂.

Acknowledgements

FAPEAM, CNPq and CAPES

CONFORMATION ANALYSIS OF SUBSTITUTED 1,4-BE' AS LINKS IN METAL-ORGANIC FRAMEWORKS (MOF)

Elisa S. Leite^{1,*}(PQ), Claudia F. Braga¹(PQ), Philippe H. Hünenbr

¹ Departamento de Química Fundamental - UFPE, Recife - PE -Brazil; ² Switzerland. *elisaleite@ufpe.br

Key Words: IRMOF, link, internal rotational barrier, conformational analysis, ON.

Introduction

Metal-organic frameworks (MOFs) are becoming an important class of materials because their potential use in gas storage, in separations, as well as controlled reaction media. Usually the organic parts are benzene links that led to the isorecticular MOFs (IRMOFs) series, which has different links with its reticular structure and metallic unit maintained.

It is known that small changes in the links can lead to quite different structures. One of the main reasons is the conformational changes due to the substituents in the benzene ring. Thus, the conformational analyses of substituted 1,4-benzenedicarboxylates in the IRMOF and isolated have been performed.

Results and Discussion

The links were chosen 1,4-benzenedicarboxylate, bromo-1,4-benzenedicarboxylate, cyclobutane-1,4-benzenedicarboxylate, tetra-methyl-1,4-benzene-dicarboxylate and tetrabromo-1,4-benzene-dicarboxylate since they yield the IRMOF-1, -2, -6, -18 and -992. Also, these links cover the most expected cases. The conformational analysis consisted on the rotation of the benzene ring with respect to both dicarboxylate groups using the B3LYP/6-311++G** method. The conformational analyses of the IRMOFs were performed on an unit cell capped with CH₃ groups using the two layer ONIOM method with the B3LYP/6-31G* and AM1 methods for the high and low layers. The benzene ring in the high layer was rotated with respect to the carboxylates.

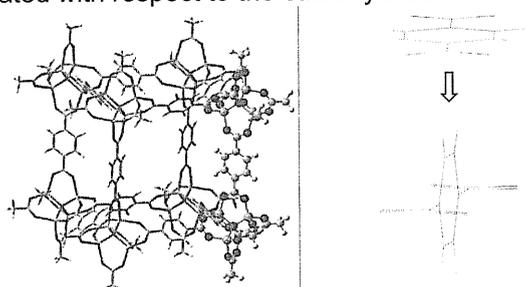


Figure 1. IRMOF-1 structure, 0° and 90° conformers. Balls and sticks represent the high layer.

Note that there are competitive effects responsible for (de)stabilizing a given conformation,

namely, conjugation of the benzene ring, steric repulsion of substituents with the carboxylate groups, and the coordination of the carboxylate groups with Zn(II). For the isolated links we found that the links 1, 6 and 992 have a planar conformation, whereas links 18 and 992 a perpendicular one. In addition, the barrier to internal rotation are very large for links 1 (40), 6 (3), 18 (70) and 992 (120), where the numbers in parenthesis are the barrier values in kJ mol⁻¹. For link 2 the barrier is around 10 kJ mol⁻¹. These results are consistent with the observed crystalline structure of these IRMOFs as well as the randomness of the crystal structure of IRMOF-2.

For the links in the IRMOFs, we found the same conformational stability as the isolated ones. Also, the coordination of the carboxylate groups with Zn(II) does not affect significantly the barrier values, which decrease approximately 10 kJ mol⁻¹, probably due to the localization or charge donation from the carboxylate to Zn(II).

It is noteworthy that the barrier values as well as the effects of the coordination with Zn(II) are quite dependent on the basis sets used. Indeed, addition of diffuse and/or polarization functions lower the barriers and reverse the effects of the coordination. Consequently, the transferability of the results from the isolated links to the links in the IRMOFs has to be performed with great caution.

A correlation has been found between the barrier values and the aromatic character of the benzene ring as given by the NICS (nucleus-independent chemical shifts) index.

New IRMOFs proposed with sulfur atoms instead of the oxygen and carbon atoms in the carboxylate groups, which also were analyzed and show promising rigidity for affording crystalline structures.

Conclusions

Different substitutions in the links lead to quite distinct rotational barriers. Mono bulky substituents yield almost free rotation, whereas unsubstituted or tetra-substitutions yield rigid conformers.

Acknowledgments

FACEPE, CAPES and CNPq.

XIV Simpósio Brasileiro
CÁLCULO
COMBIN.
Luciano
*Inv
DF

AB INITIO DE SEÇÕES DE CHOQUE RAMAN DE BANDAS DE COMBINAÇÃO E OVERTONES

o N. Vidal^{1*} (PG) e Pedro A. M. Vazquez¹ (PQ)

idal@iqm.unicamp.br

Q-IQ-UNICAMP, CP 6154, CEP 13084-862, Campinas, SP.

Palavras-Chaves: Espectroscopia Raman, Teoria de Resposta Linear, Intensidades Raman, Bandas de Combinação e Overtones, Teoria da Polarizabilidade de Placzek.

Introdução

Em estudos anteriores^{1,2} de intensidades do espalhamento Raman, relativos às transições fundamentais, métodos ab initio dependentes do tempo, em particular o CCSD/LRT e o CASSCF/LRT, mostraram-se bastante apropriados na descrição desta propriedade, observando-se uma concordância quantitativa entre os valores calculados e os medidos das intensidades Raman absolutas. O sucesso destes métodos na previsão das polarizabilidades dinâmicas, bem como de suas derivadas primeiras com relação as coordenadas normais, motivou-nos a estudar derivadas da polarizabilidade de ordem superior, relacionadas às bandas de combinação e sobretons binários. Para tanto, nosso programa para cálculo de espectros Raman, PLACZEK, foi modificado para incluir a chamada anarmonicidade elétrica do potencial, que dá origem as transições de combinação e sobretons, além da anarmonicidade mecânica do potencial, por meio de *Transformações de Contato*, a fim de melhorar a descrição das funções de onda vibracionais envolvidas nestas transições. Utilizando o método CCSD, com funções de base de Sadlej e aug-cc-pVTZ, as seções de choque Raman do acetileno e seus isotopômeros deuterados foram calculadas para uma energia de excitação de 514,5 nm e comparadas com os valores medidos disponíveis.

Resultados e Discussão

Na Tabela I são coletados os valores das seções de choque Raman referentes a alguns sobretons do acetileno, calculados com e sem correções de anarmonicidade para as funções de onda vibracionais, assim como os valores observados para as seções de choque desta molécula.

Tabela I. Valores calculados e observados³ para as componentes isotrópica e anisotrópica das seções de choque Raman dos sobretons binários de C₂H₂, (em 10⁻³⁵ m²sr⁻¹) para uma energia de excitação de 515,5 nm.

	$2\nu_4(\Sigma_g^+ \Delta_g)$		$2\nu_5(\Sigma_g^+ \Delta_g)$	
	1230 cm ⁻¹		1449 cm ⁻¹	
	Iso	Ani	Iso	Ani
CCSD/Sadlej-pVTZ				
Harm	1.378684	0.181786	0.919378	0.363328
Anarm	0.437854	0.342524	0.005768	0.021290
Exp	0.39(6)	0.12(3)	0.025(5)	0.03(4)
CCSD/aug-cc-pVTZ				
Harm	1.333464	0.165225	0.762515	0.306667
Anarm	0.615013	0.035828	0.001572	0.008659
Exp	0.39(6)	0.12(3)	0.025(5)	0.03(4)

Conclusões

Os resultados obtidos até o presente momento mostram uma melhor concordância entre valores calculados e experimentais para as bandas de combinação e sobreton mais intensas, que são da ordem de um milésimo do valor das transições fundamentais mais fortes. As correções para a anarmonicidade mecânica, pouco importantes nos sistemas cujas transições fundamentais foram estudadas anteriormente^{1,2}, mostram-se indispensáveis para obter-se uma boa concordância com as intensidades medidas, principalmente para as bandas de sobretons.

Agradecimentos

LNV agradece ao CNPq (processo 141888/2004-0) pela bolsa de estudo concedida.

¹ Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M.; *Quim. Nova.* **2003**, *26*, 507.

² Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M.; *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *103*, 632.

³ C. Domingo; R. Escribano; W. F. Murphy; S. Montero; *J. Chem. Phys.*, **1982**, *77*, 4353.

USO DO MÉTODO AB INITIO MULTICONFIGURACIONAL CASSCF NO ESTUDO DE INTENSIDADES RAMAN RESSONANTES VIBRACIONAIS.

Luciano N. Vidal^{1*} (PG) e Pedro A. M. Vazquez¹ (PQ)

* lvidal@iqm.unicamp.br

¹DFQ-IQ-UNICAMP, CP 6154, CEP 13084-862, Campinas, SP.

Palavras-Chaves: Espectroscopia Vibracional, Raman Ressonante, Intensidades Raman, Termo-A de Albrecht, CASSCF, Teoria da Resposta Linear.

Introdução

No tratamento teórico das intensidades Raman não ressonantes, o valor médio do momento dipolar induzido é expresso como uma soma sobre estados eletrônicos contendo denominadores do tipo " $\omega_i - \omega_{ex}$ ", onde ω_i é a diferença entre as energias do estado excitado i e do fundamental e ω_{ex} a energia de excitação. Na condição de ressonância, há uma grande intensificação do espalhamento Raman, devido ao pequeno valor da diferença $\omega_i - \omega_{ex}$, e, por conseguinte, um termo da soma sobre estados predomina perante os demais. O desenvolvimento teórico do Efeito Raman Ressonante leva em consideração esta informação e passa a expressar a polarizabilidade eletrônica utilizando um número muito reduzido de estados excitados ou, mais comumente, somente o estado eletrônico ressonante é empregado na descrição da polarizabilidade. O formalismo teórico atualmente em uso para o estudo do Efeito Raman Ressonante foi desenvolvido por Albrecht¹, que separa o tensor polarizabilidade em quatro termos, de importância decrescente, conhecidos como Termos A, B, C e D de Albrecht. Em virtude da predominância do primeiro termo sobre os demais, além da dificuldade teórica e computacional para lidar com os demais, os estudos das intensidades Raman ressonantes limitam-se ao uso do termo A. Para o cálculo de intensidades relativas a partir deste termo, é necessário determinar dois tipos de parâmetros: (1) As frequências dos modos normais nos estados eletrônicos fundamental e ressonante e (2) O deslocamento do poço de energia potencial entre estes estados, expresso nas coordenadas normais do estado fundamental, Δ_k .

O presente estudo, relativo a molécula H₂O, utiliza o método CASSCF para otimizar as geometrias dos estados fundamental e excitado, além do cálculo analítico da matriz de constantes de força em ambos os estados, permitindo que as intensidades Raman ressonantes sejam determinadas.

Resultados e Discussão

No estudo desta propriedade, inicialmente deve-se identificar o estado eletrônico Raman ressonante, cuja transição deve ser permitida e, ademais, deve possuir uma intensidade apreciável. Para tanto, cálculos CASSCF(8,8), com funções de base aug-cc-pVTZ, utilizando a teoria da resposta linear, foram executados para determinar as energias e forças de oscilador dos estados excitados Raman ressonantes da água. Dois estados excitados foram selecionados para o cálculo das intensidades Raman ressonantes, um ¹A₁ em 121 nm ou outro ¹B₁ em 159 nm, cujas intensidades relativas, bem como os valores da função Δ_k , foram coletados na Tabela I.

Tabela I. Valores CASSCF(8,8) obtidos para Δ_k e para a relação entre as intensidades Raman ressonantes dos modos totalmente simétricos de H₂O nos estados excitados ¹A₁ e ¹B₁.

Estado	$\Delta_k(v_1)$ / bohr	$\Delta_k(v_2)$ / bohr	$I(v_2) / I(v_1)$
¹ A ₁	-0.8381	1.2814	0.4496
¹ B ₁	-0.1606	0.0194	0.0028

Conclusões

No presente momento, estamos trabalhando em metodologias para o cálculo de integrais de Franck-Condon, envolvidas na expressão da polarizabilidade na condição de ressonância, como o método de rotação da matriz de constantes de força de estados excitados de Dunschinsk, para que se possa determinar também as intensidades das transições vibracionais relativas a modos não totalmente simétricos, bem como valores absolutos das seções de choque Raman ressonantes.

Agradecimentos

LNV agradece ao CNPq (processo 141888/2004-0) pela bolsa de estudo concedida.

¹ Albrecht, A. C. J. Chem. Phys. 1961, 34, 1476.

CÁLCULO DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS QUE AUXILIAM NO ESCLARECIMENTO DO MECANISMO DE OXIDAÇÃO DE FÁRMACOS.

Paula Homem-de-Mello^{*1} (PQ), Renata A. Toledo² (PQ), Mauro C. Santos¹ (PQ), Luiz H. Mazo³ (PQ) e Hugo B. Suffredini¹ (PQ) [*paula.mello@ufabc.edu.br](mailto:paula.mello@ufabc.edu.br)

¹Universidade Federal do ABC, Santo André, SP; ²Embrapa Instrumentação Agropecuária (CNPq/DIA), São Carlos, SP;

³Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP.

Palavras Chave: oxidação, nortriptilina, DFT.

Introdução

Estudos eletroquímicos foram realizados, pela primeira vez, para o anti-depressivo nortriptilina¹. Verificou-se, porém, que o caráter hidrofóbico do material eletródico é fundamental para que o fármaco possa ser analisado (Figura 1).

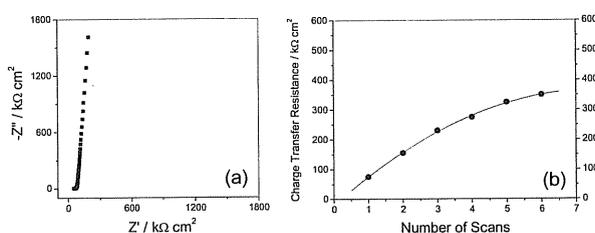


Figura 1: Espectros de impedância eletroquímica em solução de nortriptilina $5.6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ realizadas em eletrodos de (a) diamante (DDB) e (b) poliuretano e grafite. $E = 0,95 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

Na figura 1, é possível observar que o material hidrofílico (a) não apresenta processos faradaicos na região estudada, enquanto que o material compósito (b) apresenta uma resistência de transferência de carga limite para a oxidação do fármaco (i.e. cerca de $400 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$), possibilitando o estudo do anti-depressivo. Desta forma, o objetivo deste trabalho é de utilizar cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para esclarecer a forma em que ocorre a oxidação da nortriptilina.

Resultados e Discussão

Para a otimização da geometria e o cálculo das propriedades foi utilizado o funcional B3LYP, a base 6-31G(d) e IEF-PCM (Integral Equation Formulation version of the Polarizable Continuum Model) para simular o solvente (água), conforme implementado no Gaussian 03. Esta metodologia apresentou bons resultados para o estudo de outras moléculas tricíclicas². A ausência de frequências imaginárias foi utilizada para assegurar que a estrutura obtida se trata de um mínimo.

A Figura 2 apresenta (a) o vetor momento de dipolo e (b) as cargas derivadas do potencial eletrostático (CHELPG). O sistema de anéis se encontra dobrado ao meio. O vetor do dipolo é orientado ao longo da cadeia alifática e as cargas atômicas indicam uma expressiva separação de cargas entre os primeiros átomos das cadeias alifáticas (sendo um deles ligados ao anel), enquanto esperava-se que a maior concentração

de carga positiva se desse sobre o átomo de nitrogênio.

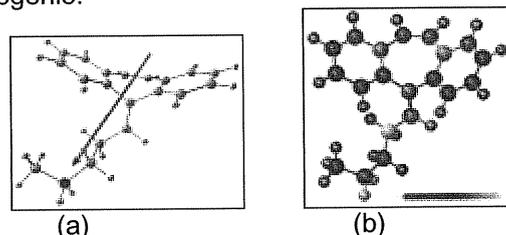
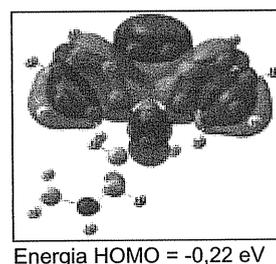


Figura 2: Estrutura otimizada da nortriptilina: (a) vetor momento de dipolo e (b) cargas atômicas.

É importante também, avaliar o HOMO (Figura 3) em um processo de oxidação, uma vez que é este orbital molecular que perde elétrons. O HOMO da nortriptilina tem contribuições principalmente dos átomos dos anéis, ou seja, da parte apolar da molécula, indicando que esta região deveria interagir com o eletrodo para que a oxidação ocorresse.



Energia HOMO = -0,22 eV

Figura 3: Representação gráfica para o HOMO da nortriptilina.

Conclusões

As propriedades calculadas indicaram que, embora a molécula estudada apresente uma região bastante polar, para que ela se oxide é necessário que a região apolar, onde o HOMO se localiza, interaja com o eletrodo. Desta forma, é essencial a utilização de um material eletródico apolar para ser possível a realização dos estudos eletroquímicos.

Agradecimentos

A E.E. Fileti e A.B.F. da Silva pelo suporte computacional, ao CNPq e à Fapesp pelo financiamento.

¹ Toledo, R.A. *et al.* manuscrito em preparação.

² Homem-de-Mello, P *et al.*, *Theor. Chem. Accounts*. **2005**, *113*, 274.

Camila R. Campos*(IC)¹, Cláudia Z. Oseguera (IC)², Conny C. Ferreira (IC)¹, Hélio A. Duarte (PQ)¹.

camposcr@ufmg.br

1. Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica, Depto de Química- ICEX, UFMG, 31270-901-BH, MG, Brasil

2. Universidad de Guanajuato, Guanajuato – México.

Palavras Chave: DFT, aluminossilicato, nanotubos, imogolita.

Introdução

Os aluminossilicatos são encontrados na natureza e são a base de uma variedade de materiais de interesse tecnológico. Além disso, estão envolvidos em importantes processos no meio ambiente e constituem a base de catalisadores e de novos materiais¹.

A imogolita consiste em nanotubos de aluminossilicatos e têm atraído a atenção de pesquisadores nos últimos anos. No entanto, o mecanismo de formação da imogolita ainda não é bem compreendido. Recentemente “foi proposto que a formação dos aluminossilicatos se inicia a partir da interação da espécie $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ com o íon silicato – $[SiO_4]^{4-}$ ”¹.

Neste trabalho, cálculos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade foram realizados com o objetivo de investigar o mecanismo de interação da espécie $[Al_2(OH)_2]^{4+}$, resultante da hidrólise do Al(III) em meio aquoso, com o ácido silícico, $Si(OH)_4$ em meio aquoso.

Metodologia

Todas as possíveis formas de interação da espécie $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ com $Si(OH)_4$, em meio aquoso foram investigadas utilizando o método LCGTO-KS-DFT (Combinação Linear de Orbitais Tipo Gaussian-Kohn-Sham- Teoria do Funcional de Densidade) implementado no pacote Gaussian 2003. A aproximação do Gradiente Generalizado para o funcional de troca-correlação (PBE) foi utilizada. O conjunto de funções de base 6-311G(d) foi utilizado para todos os átomos. A energia de solvatação para as espécies mais estáveis foi estimada usando o método PCM/UAHF/6-31+G(d).

Resultados e Discussão

A espécie química $[Al_2(OH)_2]^{4+}$ foi modelada conforme mostra a figura 1. Os grupos –OH estão em ponte e moléculas de água foram adicionadas de forma a saturar os centros metálicos. Desta forma, o Al^{3+} apresenta o número de coordenação 6.

A espécie $Si(OH)_4$ pode interagir com a espécie $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ de várias formas, sendo que o resultado para aquelas formas mais significativas

estão mostradas na Tabela 1. Esta interação pode levar a formação de água – neste caso há um grupo –OH em ponte entre os elementos Si e Al, $Si(OH)-Al-$, ou H_3O^+ quando há um grupo oxo em ponte entre os elementos – Si-O-Al. Estas duas possibilidades foram investigadas.

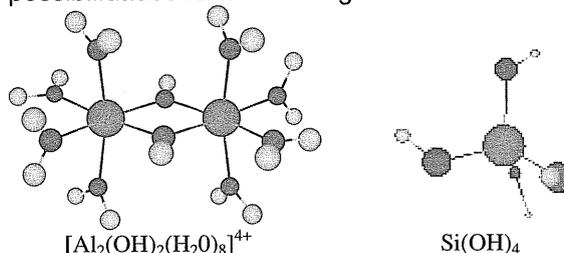


Figura 1. Espécies químicas precursoras da Imogolita.

Tabela 1. Energia de reação para formação dos precursores da imogolita.

Forma de Interação	ΔE (Kcal/mol)	ΔG^{tot} (Kcal/mol)*
formação de Al-O-Si		
Monodentado binuclear	-45,6	-37,6
Monodentado mononuclear	-207,4	-213,7
Bidentado binuclear	-216,2	-265,6
formação de Al-(OH)-Si		
Monodentado mononuclear	-46,2	-36,2
Bidentado binuclear	-4,0	-7,2

* Estimativa da Energia de Gibbs a 300K. O ZPE está incluído.

Conclusões

Parâmetros estruturais e termodinâmicos das várias possibilidades de formação dos precursores foram obtidos. Baseando-se na energia livre de Gibbs, os mecanismos de formação mais favoráveis são aqueles cujos precursores são bidentado binuclear e monodentado mononuclear.

Agradecimentos

Às instituições CNPq, FAPEMIG e CAPES pelo apoio financeiro à pesquisa.

¹ Mukherjee et al, *Chem.Mat.*, **2005**,4900

² Ohman, Lars-Olof, Forsling, Wilis, *Acta Chemica Scandinavica A* 35 195-802 (1981).

³ Exley, C.; Schneider C. e Doucet F.J. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 228, 127.

ESTUDOS DE DOCKING E CÁLCULOS QUÂNTICOS APLICADOS À INIBIÇÃO DE CISTEÍNO-PROTEASES POR TE(IV)-DIPNONAS.

Mauricio Vega-Tejido^{1,2}(PQ)*; Julio Zukerman-Schpector²(PQ); Ignez Caracelli¹(PQ); Rodrigo L.O.R. Cunha³(PD) e João V. Comasseto⁴(PQ).

mauryvg@gmail.com

¹BioMat - Departamento de Física, Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru-SP. ²LaCrEMM, Departamento de Química, UFSCar, São Carlos-SP. ³Departamento de Biofísica, UNIFESP, São Paulo. ⁴Instituto de Química, USP, São Paulo.

Palavras Chave: docking, cisteíno-proteases, catepsina B, Te(IV)

Introdução

Recentemente Cunha *et al.*^[1a] mostraram que haletos orgânicos de Te(IV) são potentes inibidores da catepsina B humana (CatB), sendo a Te(IV)-dipnona o-RT05 (Fig. 1) o segundo inibidor mais ativo desta série e 40 vezes mais potente que o inibidor teluroorgânico encontrado por Albeck *et al.*^[1b]. Neste trabalho uma série de 7 Te(IV)-dipnonas foram estudada por docking flexível^[2]. As estruturas cristalográficas de o-RT05, RT09 e p-RT10 (Fig. 1), foram determinadas por difração de raio X e usadas na modelagem do resto da série. O alvo do docking foi a estrutura cristalográfica de código PDB^[3] 1gmy (CatB+dipeptidilnitrila). Os resultados do docking de RT09 foram utilizados em estudos teóricos do mecanismo de inibição. Nível de teoria: Teoria do Funcional da Densidade; funções de base de Ahlrichs e ECP de Hay & Wadt para Te, 6-31G* para Cl e D95 para C, O e H^[4].

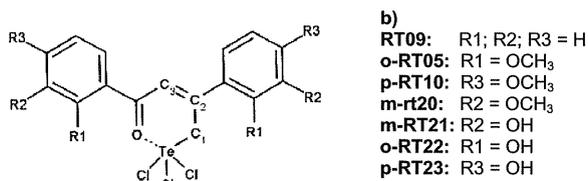


Figura 1. Os 7 compostos dos estudos de docking.

Resultados e Discussão

A validação metodológica foi realizada por redocking do inibidor presente em 1gmy. Nos estudos de docking foi encontrado um padrão de ligação da família de Te(IV)-dipnonas no sítio ativo. Os complexos apresentaram scores favoráveis e distâncias de 4 a 5Å entre o Te e o S da Cys29, os átomos envolvidos na reação de ligação covalente que acontece após a formação do complexo precursor^[1]. Adicionalmente, na conformação ligada no sítio (Fig. 2), o Te apresenta uma interação secundária intermolecular com o O da carbonila da Gly198. As estruturas cristalinas dos ligantes apresentam esta mesma interação, mas intramolecular. Os cálculos quânticos predizem para RT09 uma diferença de aproximadamente 14,0 kcal/mol entre um mínimo local (próximo da

conformação no sítio) e o mínimo absoluto (próximo da conformação cristalográfica). A mudança envolve uma rotação simultânea de dois ângulos de torção: Cl-Te-C1-C2 e Te-C1-C2=C3. Os cálculos quânticos (usando a correção de BSSE) do sistema TeCl₃CH₃ com o tripeptídeo Gly197-Gly198-His199 (modelado do complexo CatB+RT09) sugerem um valor de aproximadamente -17,0 kcal/mol para a interação Te---O=C-Gly198, que compensaria a energia consumida na mudança conformacional, lembrando que no complexo completo existe a interação favorável Te---S-Cys29.

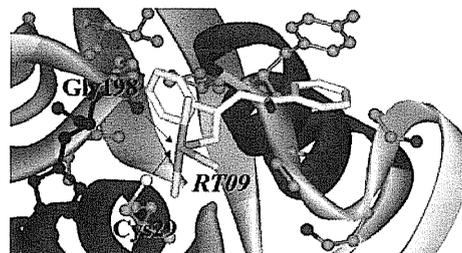


Figura 2. Complexo CatB+RT09. Em destaque Cys29 e Gly198.

Conclusões

Os estudos de docking mostraram um padrão de ligação da série de Te(IV)-dipnonas, as diferenças achadas na série podem ajudar no desenho de novos compostos. Os cálculos quânticos nos sistemas-modelo sugerem um balanço energético favorável à ligação no sítio, mesmo que os ligantes assumam uma conformação que é um mínimo local e não o absoluto.

Agradecimentos

Fapesp, Fundunesp, Cenapad, CNPq e ChemAxon

¹ a) Cunha, R.L.O.R.; Urano, M.E.; Chagas, J.R., Almeida, P.C.; Bincoletto, C.; Tersariol, I.L.S. e Comasseto, J.V.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (2005) **15**: 755. b) Albeck, A.; Weitman, H.; Sredni, B. e Albeck, M.; *Inorg. Chem.* (1998) **37**: 1704.

² Programa GOLD: www.ccdc.cam.ac.uk/products/life_sciences/gold/

³ Protein Data Bank. <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>

⁴ Vega-Tejido, M.A.; Zukerman-Schpector, J.; Ventura, O.N.; Camillo, R.L.; Caracelli I.; Guadagnin, R.C.; Braga, A.L. e Silveira, C.C.: *Z. Kristallogr.* (2004) **219**: 652.

EFEITOS DA CORRELAÇÃO ELETRÔNICA NA DENSIDADE DE SPIN EM ÂNIONS RADICAIS DE INTERESSE ELETROQUÍMICO

Renaldo T. Moura Júnior (PG)^{1*}, Ricardo L. Longo (PQ)²

1 – Pós-graduação em Ciência de Materiais – Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife-PE, Brasil.
*renaldotmjr@gmail.com

2 – Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife-PE, Brasil

Palavras Chave: correlação eletrônica, densidade de spin, diferenças de densidades.

Introdução

Em ânions radicais contendo mais de um grupo eletroativo existe uma competição entre os grupos para a localização da densidade de spin, a qual deverá determinar a reatividade e seletividade da reação eletroquímica. Portanto, cálculos de química quântica têm sido utilizados para elucidar esta densidade de spin. Sistemas com camada aberta e com diferentes grupos eletroativos requerem a inclusão dos efeitos da correlação eletrônica e de funções de base com funções difusas e de polarização. Apesar da energia de correlação ter uma definição única, nem sempre é possível visualizar ou quantificar os efeitos da correlação nas outras propriedades moleculares.

Em particular, desenvolvemos um programa (CubeDif) para calcular a contribuição da correlação eletrônica ou de outros tipos de aprimoramentos na função de onda para uma dada propriedade. O programa, implementado em linguagem C, calcula a diferença entre dois arquivos contendo a propriedade de interesse (por exemplo, a densidade de spin) da mesma molécula numa malha de pontos, gerando um terceiro arquivo contendo o valor da diferença desta propriedade. O uso do programa exige que os arquivos possuam o mesmo tamanho de grade e resolução, geometrias semelhantes, e a mesma orientação no eixo cartesiano.

Resultados e Discussão

Os compostos estudados são haletos e ésteres insaturados (figura 1a) e seus álcoois análogos e derivados. (figura 1b, 1c, 1d e 1e). As estruturas moleculares dos ânions radicais foram otimizadas com os métodos UHF, MP2 e B3LYP com as funções de base 6-311++G**. Os cálculos foram realizados com o programa NWChem 4.7.

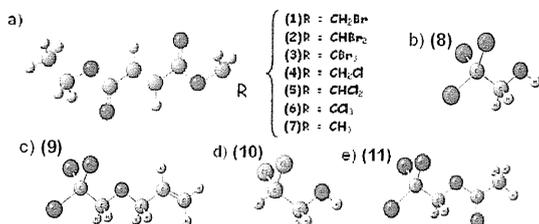


Figura 1. Estruturas estudadas.

Para o composto **10**, os cálculos forneceram a densidade de spin localizada na região do carbono halogenado, porém, espalhada por toda a molécula. A

análise feita com o CubeDif mostra que a inclusão explícita da correlação eletrônica (cálculos UMP2) contribui para o aumento da densidade de spin no carbono halogenado, já a inclusão implícita da correlação (cálculos UB3LYP) contribui para a distribuição da densidade de spin por toda a molécula. O composto **3**, apresentou resultados dependentes do modelo teórico aplicado, ou seja, densidade de spin localizada na região da olefina para os métodos UMP2 e UHF e densidade de spin localizada na região do carbono halogenado para o método UB3LYP. A análise feita com o CubeDif do composto **3** (figura 2b) mostrou que a inclusão da correlação eletrônica pelo método UMP2 contribui muito pouco para a densidade de spin. Ainda para o ânion radical **3**, a contribuição da otimização da geometria (figura 2a), isto é, a diferença das densidades de spin calculadas com o método UMP2 nas geometrias das espécies neutra e aniônica, foi mais significativa que a da contribuição da correlação. O método B3LYP forneceu densidades de spin localizadas na região do carbono halogenado para o ânion radical **3**, tanto na geometria da espécie neutra quanto aniônica.

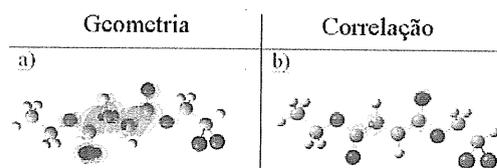


Figura 2. Mapas de diferenças de densidades ($0,004 \text{ ea}^{-3}$) entre UMP2 e UHF.

Conclusões

A relaxação da geometria e a inclusão da correlação eletrônica são fundamentais para a descrição dos ânions radicais. Porém, a inclusão da correlação eletrônica (método MP2) contribui menos significativamente que a relaxação da geometria. O método da diferença entre as propriedades (dispostas em grade de pontos) é instrutivo na visualização dos efeitos da correlação eletrônica e da geometria nas mesmas, especialmente nas densidades de spin. Diferenças significativas existem entre os métodos UB3LYP e UMP2.

Agradecimentos

CAPES; CNPq

ESTUDO *AB INITIO* DA CISTEÍNA COMO INIBIDORA DA CORROSÃO METÁLICA

José Brito da Cruz^{1,*} (IC), Francisco Franciné Maia Júnior² (PG), Valder Nogueira Freire² (PQ), Pedro de Lima Neto¹ (PQ)

jbritocruz@gmail.com

1. Departamento de Química Analítica e Físico-Química, UFC, Campus do Pici, bloco 940, CEP 60455-970 Fortaleza, Ce, Brasil.
2. Departamento de Física, UFC, C.P. 6030, CEP 60455-900 Fortaleza, Ce, Brasil.

Palavras Chave: *ab initio*, cisteína, inibidor de corrosão.

Introdução

O uso de inibidores de corrosão é um dos métodos mais práticos para proteção de metais contra a corrosão. De um modo geral, os inibidores comerciais são compostos orgânicos contendo átomos de N, S e O, muitas vezes tóxicos à saúde humana e prejudiciais ao meio ambiente. A eficiência de inibição depende: (a) da natureza e do estado das superfícies metálicas; (b) da composição química da superfície; (c) do tipo de eletrólito agressor; e (d) da estrutura química do inibidor. Além do mais, a estabilidade dos filmes de inibidores adsorvidos na superfície metálica depende das propriedades físico-químicas da molécula inibidora, que são relacionadas a seus grupos funcionais, aromaticidade, possíveis efeitos estéricos, densidades eletrônicas dos grupos doadores de elétrons, tipo de meio corrosivo e natureza das interações entre o orbital π dos inibidores com o orbital d do metal [1,2]. Atualmente é crescente o interesse de aplicação de aminoácidos como inibidores de corrosão, dentre estes a cisteína.

Este trabalho apresenta um estudo *ab initio* da adsorção da cisteína à superfície de ferro. O modelo (Fig. 1) consiste de uma superfície 2×1 -Fe(100) formada por quatro camadas de átomos Fe. As duas camadas atômicas mais profundas foram fixadas, enquanto as demais foram relaxadas. Os cálculos foram realizados dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) usando a aproximação da densidade local (LDA). Usamos uma base de ondas planas expandidas e energia de corte de 300 eV. A interação núcleo-elétron foi descrita com um pseudopotencial ultramacio com correção do núcleo. Por fim, usamos um grid Monkhorst-Pack $4 \times 2 \times 1$ para integração no espaço recíproco. O código CASTEP [3] foi utilizado.

Resultados e Discussão

A análise das cargas de Mulliken mostra uma transferência de 0.11e da superfície de ferro para a molécula da cisteína. Na aproximação da cisteína à superfície de Fe (a distância foi medida em relação ao átomo de enxofre - S), passo inicial de uma reação química, observamos um mínimo em 2,1 Å (Fig. 2). A diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO foi de -3,732 eV, favorecendo a adsorção da cisteína sobre a superfície metálica.

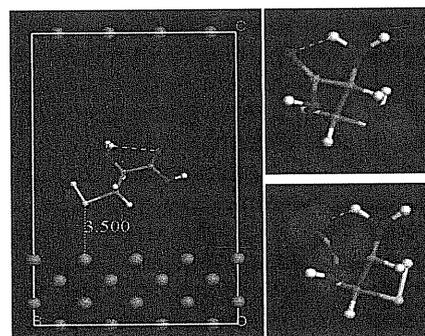


Figura 1. Esquerda: perfil lateral (plano *ac*) da supercélula utilizada no modelo teórico; Direita: HOMO (topo) e LUMO (baixo) da cisteína.

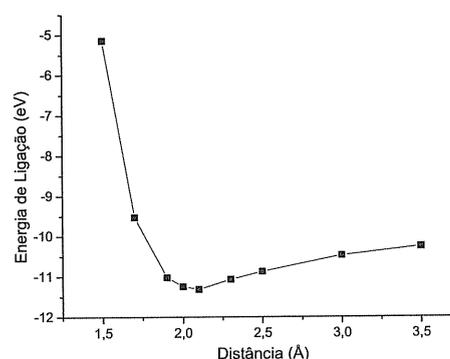


Figura 2. Energia de ligação em função da distância do átomo de enxofre à superfície de ferro.

Conclusões

Obtivemos resultados iniciais que mostram a possibilidade de adsorção não-covalente da cisteína à superfície de ferro.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES e à FINEP. JBC agradece a bolsa PIBIC-UFC-CNPq.

¹ Cruz J.; Pandiyan T. e García-Ochoa, E. J. C. J. *Electroanal. Chem.* **2005**, *583*, 8.

² Bouklah, M.; Benchat, N.; Aouniti, A.; Hammouti, B.; Benkaddour, M.; Lagranée, M.; Vezin, H.; Bentiss, F. *Prog. Org. Coat.* **2004**, *51*, 118.

³ Segall, M. D.; Lindan, P. L. D.; Probert, M. J.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Clark, S. J.; Payne, M. C. J. *Phys. Cond. Matt.* **2002**, *14*, 2717.

EXPERIMENTO IN SILICO PARA A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS COVALENTES.

Ignez Caracelli^{1*}(PQ); Julio Zukerman-Schpector²(PQ); Rodrigo L. O. R. Cunha³(PQ) e João V. Comasseto⁴(PQ).

ignez@fc.unesp.br

¹ BioMat - Departamento de Física, Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru, ²LaCrEMM, Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, ³Departamento de Biofísica, UNIFESP, São Paulo, ⁴ Instituto de Química, USP, São Paulo.

Palavras Chave: docking, cisteíno-protease, catepsina B, telúrio.

Introdução

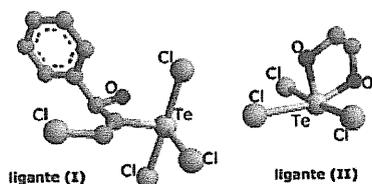


Figura 1. Ligantes estudados.

Compostos de Te(IV) como o AS-101^[1] foram estudados e mostraram atividade inibitória em relação à cisteíno-protease catepsina B. Foi feito um estudo de docking do ligante (I) 1-cloro-2-tricloroteluro-3-fenil-propen-3-ol² e do ligante (II) AS-101 (Figura 1) na cisteíno-protease catepsina B (1GMY, código PDB), utilizando a metodologia de aproximação de corpos rígidos.

Resultados e Discussão

O estudo de docking foi realizado em três etapas. Em todas elas, o sítio de ligação foi estimado como uma esfera de raio 9 Å em torno dos resíduos Ser28-Cys29-Trp30 da enzima. Na Figura 2 apresenta-se a distância do enxofre SG da Cys29 ao átomo de Te(IV) do ligante.

(a) Na primeira etapa, o docking foi realizado com o ligante neutro e para a formação dos complexos os cálculos envolveram contatos e campo de forças. O ligante posiciona-se de tal forma que a distância Te...SG = 7.84 Å (Figura 2a).

(b) Na segunda etapa, cálculos semelhantes foram realizados, mas com o ligante carregado, uma vez que um átomo de cloro, ligado ao Te, foi removido e nesse caso a distância Te...SG = 5.97 Å (Figura 2b).

(c) A terceira etapa, foi realizada considerando-se somente os contatos, com o ligante carregado. Neste caso, a distância Te...SG = 3.87 Å (Figura 2c), é menor que a soma dos raios de van der Waals.

Devido ao seu tamanho, o ligante (I) interage com os resíduos Asn72, Gly73, Gly 74 e Tyr 75 de um lado da fita β do canal de acesso à Cys29, além do resíduo Gly198 da outra fita β, o que não acontece com o ligante (II). Os ligantes também

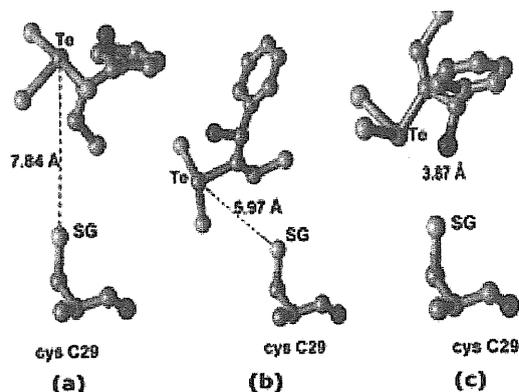


Figura 2. Etapas da formação do complexo.

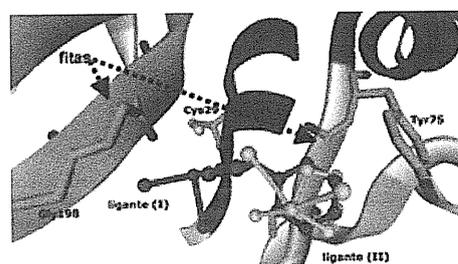


Figura 3. Ligantes complexados na catepsina B fazem uma ligação covalente Te...SG.(Figura 3), o que pode ser importante para seu poder inibitório.²

Conclusões

Ambos os ligantes formam uma ligação covalente com o aminoácido catalítico Cys29. Observa-se porém que o ligante (I), que é maior que (II), interage com aminoácidos das duas fitas β (Figura 3), o que não acontece com (II). Este modo de ligação pode ser responsável pelo maior poder inibitório de (II).

Agradecimentos

Fundunesp, FAPESP, CAPES, CNPq.

¹ Albeck, A.; Weitman, H.; Sredni, B. e Albeck, M.; *Inorg. Chem.* (1998) 37: 1704.

² Cunha, R.L.O.R.; Zukerman-Schpector, J., Caracelli, I. e Comasseto, J.V. *J. Organometallic Chem.* (2006), 691, 4807-4815

³Cunha, R.L.O.R.; Urano, M.E.; Chagas, J.R., Almeida, P.C.; Bincoletto, C.; Tersariol, I.L.S. e Comasseto, J.V.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (2005) 15: 755.

O ESSENCIAL PARA O DOCKING.

Ignez Caracelli*(PQ)

ignez@fc.unesp.br

BioMat - Departamento de Física, Faculdade de Ciências, UNESP

Palavras Chave: *docking*, planejamento, experimento *in silico*, estrutura cristalográfica

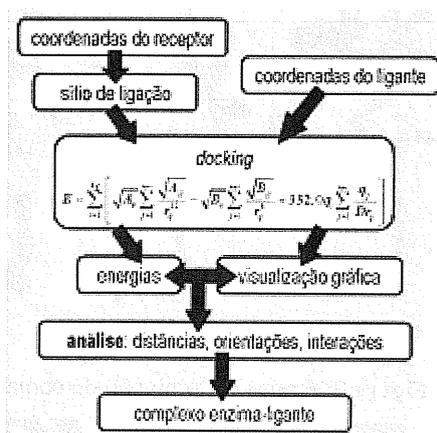


Figura 1. Fluxograma de cálculos de docking

Introdução

Os experimentos *in silico* estão se tornando cada vez mais populares. Cálculos de docking têm sido utilizados tendo como objetivos fazer *screening virtual* e/ou se entender mecanismos de reação.^{1,2} As aplicações são inúmeras. A indústria farmacêutica, por exemplo, com um alvo potencial para inibir, pode acelerar o lançamento de um fármaco estudando uma série de compostos e descartando outros já a partir de simulação computacional, economizando assim tempo e dinheiro. Outras aplicações são o estudo de interações proteína-proteína, DNA-ligante, DNA-proteína. Na área de desenvolvimento de novos materiais o estudo de compostos orgânicos depositados em superfície também tem sido alvo de estudos de docking.^{3,4}

Resultados e Discussão

Na Figura 1 pode ser observado um fluxograma que descreve as etapas essenciais do docking. Serão apresentados dois casos já estudados.^{1,2} O primeiro caso relaciona-se com as enzimas glutationa redutase (GR) e tripanotiona redutase (TR)¹. Para esse caso há uma análise da seleção das estruturas tridimensionais da proteína (no Protein Data Bank⁵): obtenção da unidade funcional, dos sítios avaliados para o estudo de formação de complexos, a presença de ligantes, o redocking (usando ligante “sem memória”), comparação com dados de atividade inibitória, comparação com dados bioquímicos, análise

gráfica dos complexos formados, uma explicação dos mecanismos de reação, uma correlação dos dados estruturais com atividade inibitória, a importância da presença de certos aminoácidos carregados nos sítios estudados. A análise envolveu diferentes famílias de ligantes (nitrofuranos, quinonas, fenotiazinas, etc). Os casos estudados foram planejados para a formação de complexos via interações fracas enzima-ligante. Apesar do estudo ter sido feito com a aproximação de corpos rígidos, pode-se “imitar” um procedimento de docking semi-rígido analisando conformeros dos ligantes. Outro experimento *in silico* analisado foi relativo ao de uma cisteino-protease² em que foi feito um planejamento para a formação de um complexo covalente. A análise das interações mostra a importância nesse sítio da presença de aminoácidos apolares, e relação entre o tamanho da cadeia principal do ligante e a atividade inibitória.

Os programas computacionais disponíveis se diferenciam nos conceitos fundamentais, na função “score” que utilizam e na possibilidade ou não de flexibilidade do ligante e/ou macromolécula. Um exemplo de “score” aparece na Figura 1, onde são consideradas as energias de van der Waals e energia eletrostática. Nos casos analisados ficam evidenciadas as decisões do pesquisador na preparação do receptor e do ligante, e posteriormente na diferenciação dos resultados verdadeiros dos falsos positivos e na visualização gráfica dos complexos.

Conclusões

Para os casos analisados fica claro que o sucesso do docking está em todas as escolhas feitas antes (receptor, alvo, mecanismos) e depois dos cálculos (interações, energias, repetições de orientações do ligante no sítio) e não nos programas computacionais utilizados.

Agradecimentos

Fundunesp, FAPESP, CAPES, CNPq.

¹ Vega-Tejido, M.; Caracelli, I.; Zukerman-Schpector, J. *J. Mol. Graph. Model.* (2006), **24**, 349-355.

² Cunha, R.L.O.R.; Zukerman-Schpector, J.; Caracelli, I.; Comassetto, J.V. *J. Organometallic Chem.* (2006), **691**, 4807-4815.

³ Oliveira, C. B.; Caracelli, I.; Trsic, M. *Materials Chem. Phys.*, (2003), **80**, 457-460.

⁴ Constantino, C. J. L.; Antunes, P. A.; Oliveira, C. B.; Trsic, M.; Caracelli, I.; Aroca, R. F. *J. Analytical Science Spectroscopy*, (2004), **49**, 64-72.

⁵ <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>

FACTS AND ARTIFACTS IN TE... π -ARYL INTERACTIONS.

Julio Zukerman-Schpector¹(PQ)*, Mauricio Vega-Tejido^{1,2}(PQ), Ignez Caracelli² (PQ), Ionel Haiduc³(PQ)
juliozs@gmail.com

¹LaCrEMM - Departamento de Química, UFSCar, São Carlos-SP.

²BioMat - Departamento de Física, Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru-SP.

³Facultatea de Chimie, Univeristatea Babes-Bolyai, Cluj-Napoca, Romênia.

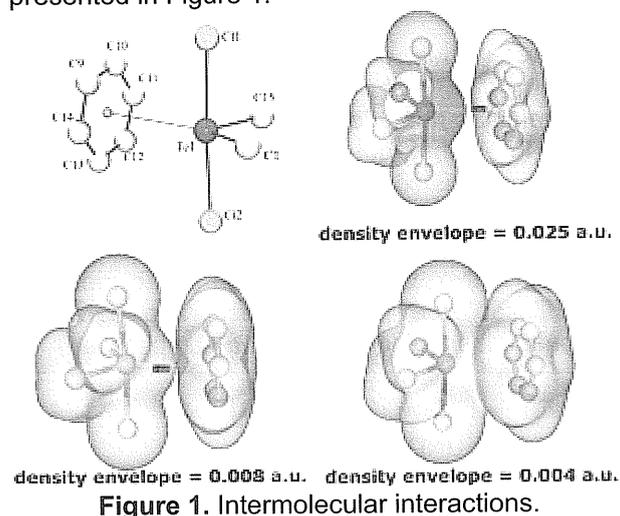
Palavras Chave: *tellurium, lone pair, supramolecular interactions.*

Introduction

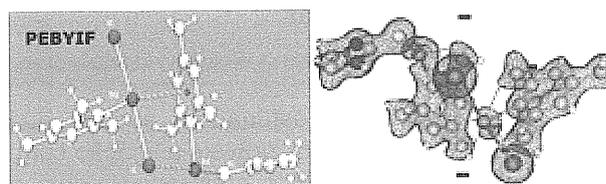
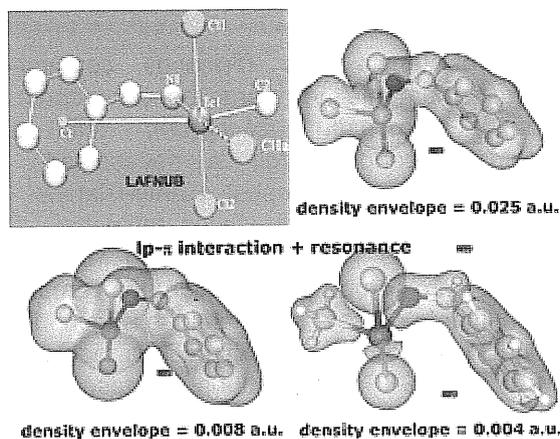
The organotellurium are an important class of compounds of intrinsic interest in their molecular and supramolecular structure. These compounds are seldom monomolecular in the solid state, and they tend to form additional Te...secondary bonds, leading to supramolecular self-assembly and self-organization.¹ In a previous work² we showed that Te... π interactions can in their own right serve as new bonding motifs for supramolecular self-assembly and as a tool for crystal engineering. It seems that the presence of a lone pair of electrons at tellurium is essential for the Te... π interactions to occur, as they can interact with the molecular orbitals of the aryl group. Following the ideas and methodology settled in³ quantum chemistry calculations were used to gain some insight on the lone pair influence in the Te... π interactions.

Results and Discussion

The results of the calculations for the intermolecular Te... π interaction in TeCl₂Me₂ + Benzene showing different density envelopes are presented in Figure 1.



The results of the calculations for the intramolecular interaction showing different density envelopes are displayed in Figure 2. Figure 3 shows a Te...aryl close distance but there is no interaction (artifact).



Conclusions

In some cases a charge transfer probably occurs both ways, from tellurium to vacant molecular orbitals (antibonding) of the aromatic moiety, which in turn can contribute by back-donation to the vacant d-orbitals of tellurium. As a result, short tellurium–phenyl centroid distances are observed, but in other cases this short distance is a consequence of another secondary bonding and not to lp - π -aryl interaction.

Acknowledgments

FAPESP, CNPq, CAPES, CENAPAD, ChemAxon

¹J. Zukerman-Schpector and I. Haiduc: *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **171** (2001) 73.

²J. Zukerman-Schpector and I. Haiduc: *Crystengcomm*. **4** (2002) 178.

³M.V. Tejido, J. Zukerman-Schpector, O.N. Ventura, R.L. Camilo, I. Caracelli, R.C. Gaudagnin, A.L. Braga and C. Silveira: *Z.Kristallogr.* **219** (2004) 652

SCREENING VIRTUAL DE SULFONAMIDAS NOS SÍTIOS DE LIGAÇÃO DAS ENZIMAS GLUTATIONA REDUTASE HUMANA E DE *PLASMODIUM FALCIPARUM*.

Sergio Ricardo Pizano Rodrigues¹ (IC)*, Ignez Caracelli² (PQ).

*pizanorodrigues@gmail.com

¹Licenciatura Plena em Ciências Biológicas, Depto de Ciências Biológicas, Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru-SP

²BioMat, Departamento de Física, Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru-SP

Palavras Chave: sulfonamidas, docking, malária

Introdução

Uma resistência aos fármacos comumente utilizados emergente nos parasitas causadores da malária, *Plasmodium falciparum*, tem sido observada, fazendo surgir a necessidade da idealização de novos compostos antimalariais¹. As sulfonamidas têm mostrado efeitos antimalariais². O presente trabalho relata o *screening* virtual, via *docking*, para o estudo da formação dos complexos proteína-ligante de sete sulfonamidas (Figura 1) em sítios de ligação das enzimas glutationa redutase do *P. falciparum* (GRPf) e glutationa redutase humana (GRh), cujas coordenadas cristalográficas foram obtidas do *Protein Data Bank* (PDB). Os compostos-modelos foram obtidos no *Cambridge Structural Database* (CSD) para a modelagem molecular das sulfonamidas.

Resultados e Discussão

Das sete sulfonamidas estudadas, apenas duas apresentaram resultados favoráveis à ligação com a enzima do parasita, GRPf, e preferencialmente no sítio da interface desta enzima – os compostos (1) e (7) (Figura 1). Ambos diferem das demais sulfonamidas por apresentarem quatro átomos compondo a cadeia alifática que liga os dois anéis desses compostos e pelos seus substituintes. Tal comprimento permite que estes dois compostos realizem interações nas duas extremidades com resíduos do sítio da interface. A porção sulfonamida dessas moléculas, com carga tipicamente negativa, interage com uma região do sítio da interface contendo aminoácidos de carga positiva – os resíduos de Lys228 e de Arg196. Na extremidade oposta destas moléculas, os resíduos Asn456 e Asn456' realizam ligações de hidrogênio com o anel derivado de aldeído cíclico e com o anel benzênico das sulfonamidas (1) e (7), respectivamente. Desta maneira, um eixo para a ligação é fixado e a orientação no sítio é estabilizada. Estes resultados são importantes porque os demais compostos tiveram resultados favoráveis à ligação com a enzima humana (GRH), especialmente no sítio da interface desta.

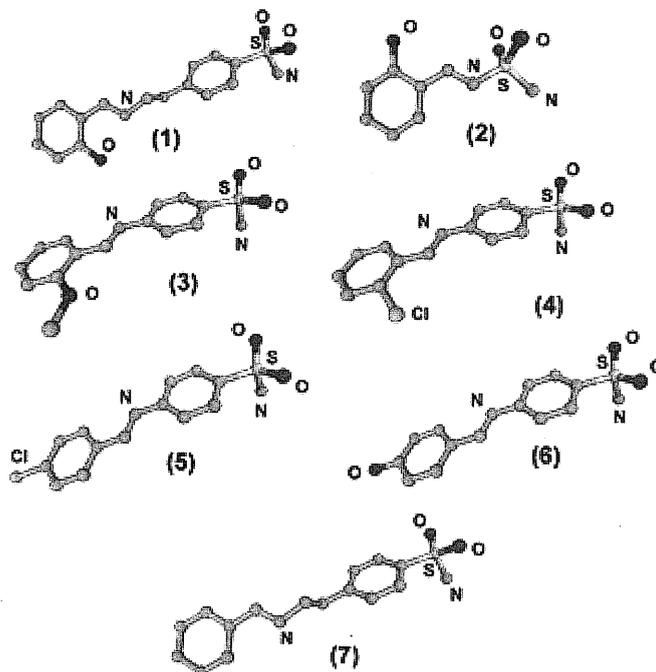


Figura 1. Sulfonamidas utilizadas para o *docking* com as enzimas GRs.

Conclusões

Dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que os compostos da família das sulfonamidas não são os ligantes mais eficazes das GRs. No entanto, duas sulfonamidas se destacaram das demais, os compostos (1) e (7), e podem ajudar no entendimento dos mecanismos de ligação no sítio da interface da GRPf e no desenho de fármacos para este alvo. O estudo mostra que o mecanismo de inibição que pode ser esperado para essas sulfonamidas é o de inibição não-competitiva.

Agradecimentos

FAPESP e FUNDUNESP.

¹Grellier, P.; Sarlauskas, J.; Anusevicius, Z.; Marozienne, A.; Houee-Levin, C.; Schreve, J.; Cenas, N. *Arch. Biochem. and Biophys.* **2001**, *2*, 199-206

²Krungkrai, J.; Scozzafava, A.; Reungprapavut, S.; Krungkrai, S.R.; Rattanajak, R.; Kamchonwongpaisan, S.; Supuran, C.T. *Bioorg. & Med. Chem.* **2005**, *13*, 483-489

ESTUDO TEÓRICO DE ESTRUTURA E PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA MODIFICADOS.

Antônio M. Da Silva Jr¹ (IC)*, Ana Cláudia M. Carvalho² (PQ), Geórgia M. A. Junqueira³ (PQ), Hélio F. Dos Santos¹ (PQ)

(1) Núcleo de Estudos em Química Computacional – Departamento de Química – ICE - Universidade Federal de Juiz de Fora, (2) Departamento de Física e Química – ICE – Universidade Federal de Itajubá, (3) Departamento de Química – Universidade de Coimbra – Portugal.

Nanotubos de Carbono, Óptica Não-Linear

*antonio.ufff@gmail.com

Introdução

De significativo interesse em diversas áreas, os Nanotubos de Carbono¹ vem se mostrando um atrativo alvo para modificações químicas visando diferentes aplicações². Nesse contexto, a inclusão de substituintes com potencial em óptica não-linear (ONL) pode ser interessante no sentido de obter novos materiais orgânicos com resposta ONL³. Neste trabalho foi avaliada, teoricamente, a magnitude da primeira hiperpolarizabilidade (β) dada uma funcionalização química de nanotubos de carbono de parede única (SWNT), da quiralidade armchair (5,5), com derivados do estilbeno⁴ (Figura 1).

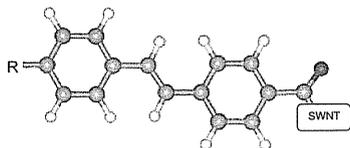


Figura 1: SWNT funcionalizado com derivados do estilbeno (R = NO₂, Cl, H, OH ou NH₂).

Resultados e Discussão

Utilizando a série de estruturas a(5,5) C_{30+10x}H₂₀, com x natural variando de 0 a 9, buscou-se avaliar a influência de alguns níveis de teoria e funções de base na estrutura dos tubos. Os métodos avaliados foram: PM3, HF/ (CEP-4G, STO-3G, 6-31G(d)) e PBE/6-31G(D). Correlacionando os valores das distâncias médias C-C entre os métodos, através do coeficiente de correlação, para a série de estruturas, destacam-se os valores 0,994 e 0,540 para a comparação entre os pontos fornecidos pelos métodos PM3 X PBE/6-31G(d) e CEP-4G X PBE/6-31G(d), respectivamente. Pode-se observar que o método semi-empírico PM3 demonstrou-se significativamente correlacionado com o método DFT de maior custo (PBE/6-31G(d)), com o qual o método HF/CEP-4G mostrou-se significativamente destoante.

Utilizando a geometria do método PM3 para a estrutura C₁₇₀H₂₀, avaliou-se a influência da inserção do ligante no valor da primeira hiperpolarizabilidade (β_{total}) (Figura 2a), com a versão espectroscópica do método ZINDO, utilizando a metodologia CI (ZINDO-S/CI).

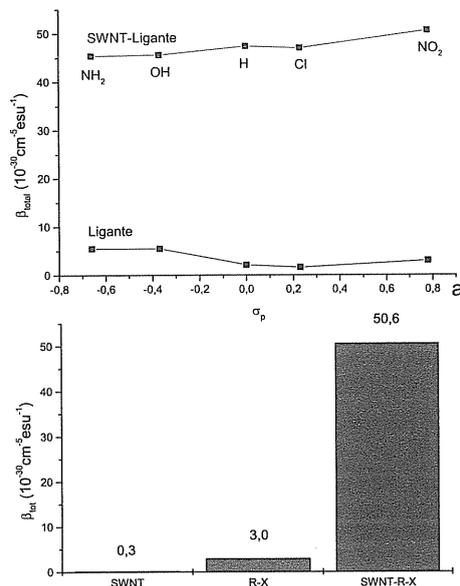


Figura 2. (a) Valores de β_{total} para o ligante livre e inserido no tubo, relativos a diferentes grupamentos R. (b) Ilustração da diferença na magnitude da propriedade mencionada utilizando o grupamento NO₂.

Pode-se observar que existe uma significativa diferença entre os valores para a propriedade no ligante isolado em comparação com este inserido no tubo. Isto pode ser mais bem observado no gráfico de barras, no qual fica explícita a significativa diferença entre os valores (Figura 2b).

Conclusões

No que diz respeito às estruturas pode-se observar que o método PM3 mostrou-se significativamente correlacionado com o DFT de maior custo. Em relação à propriedade, a inserção do ligante na nanoestrutura potencializa a propriedade em uma ordem de grandeza.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPQ, CAPES, PROPESQ

¹ Iijima S., *Nature*, 354 (1991) 56.

² C. A. Furtado et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2004) 6095

³ J. L. Brédas et al., *Chem. Rev.*, 94 (1994) 243.

⁴ Abraham Ulman, *J. Phys. Chem.*, 92 (1991) 2385.

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CORRELAÇÃO ELETRÔNICA E DAS FUNÇÕES DE BASE NAS INTENSIDADES TEÓRICAS I.V.

João V. da Silva Jr. (PG), Luciano N. Vidal (PG), Pedro A. M. Vazquez (PQ)^{1*}, Roy E. Bruns (PQ).

*vazquez@iqm.unicamp.br

¹DFQ-IQ-UNICAMP, CP 6154, CEP 13084-862, Campinas, SP.

Palavras Chave: Espectroscopia IR, Intensidades Absolutas, Coupled Cluster Theory, TPA, correlação eletrônica.

Introdução

A disponibilidade de implementações computacionais de métodos de estrutura eletrônica baseados na teoria *Coupled Cluster*, aliada ao grande êxito deste modelo na previsão de propriedades de sistemas moleculares, motivou-nos a implementar a metodologia dos Tensores Polares Atômicos para o cálculo de intensidades no espectro infravermelho, baseados em métodos *Coupled Cluster*, com o propósito de avaliar de maneira sistemática o efeito da inclusão da correlação eletrônica dinâmica sobre esta propriedade. Para tanto, o programa PLACZEK, desenvolvido por nosso grupo para cálculos de intensidades Raman, foi estendido para permitir cálculos de intensidades do espectro infravermelho, utilizando derivadas do momento dipolar elétrico provenientes de funções de onda CCS, CC2, CCSD e CCSD(T). A convergência de funções de base é analisada dentro da série de funções *correlation consistent* de Dunning cc-pV(D,T,Q,5)Z, além do efeito do acréscimo de funções difusas, por meio das cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ e d-aug-cc-pVTZ. O desempenho das funções polarizadas de Sadlej também é avaliado, para os conjuntos Z2Pol, Z3Pol e Sadlej-pVTZ, que são bases compactas desenvolvidas para o cálculo de propriedades elétricas, particularmente para os momentos dipolares elétricos e as polarizabilidades.

Resultados e Discussão

O presente estudo abrangeu o conjunto de moléculas HF, H₂O, HCN, CH₄, CH₃F, C₂H₂ e C₂H₄, que possuem medidas experimentais de intensidades infravermelho absolutas. Estas intensidades foram calculadas com o programa PLACZEK, por meio de derivação numérica dos momentos dipolares elétricos *Coupled Cluster*, calculados pelo pacote de estrutura eletrônica *ab initio* DALTON, v2.0. As intensidades das transições fundamentais da água, obtidas através de tensores polares atômicos numéricos, são listadas na Tabela I.

Tabela I. Intensidades no infravermelho (km/mol) para H₂O calculadas com funções de base cc-pVTZ.

	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$\nu_3(b_2)$
	3657 cm ⁻¹	1595 cm ⁻¹	3756 cm ⁻¹
CCS	13,36	86,25	67,09
CC2	4,55	63,33	54,56
CCSD	4,35	66,23	45,57
CCSD(T)	3,24	63,78	42,45
Experimental	2,9	62,5	41,7

Conclusões

Nossos resultados para as moléculas estudadas, mostram uma melhora progressiva nas intensidades IR calculadas, com respeito aos valores experimentais destas propriedades, quando percorremos a hierarquia CCS, CC2, CCSD, CCSD(T) e que o nível CCSD apresenta a melhor relação entre desempenho teórico e o custo computacional. Com respeito à convergência das intensidades na série cc-pVnZ n=(D,T,Q,5), a melhor relação foi apresentada pela cc-pVTZ. Foi observado um aumento das intensidades com o aumento de n, podendo os valores calculados exceder os valores observados experimentalmente. A base Sadlej-pVTZ (10s6p4d) → [5s3p2d] apresentou desempenho semelhante à cc-pVTZ (10s5p2d1f) → [4s3p2d1f] a um custo computacional menor enquanto que as recontrações Z2Pol e Z3Pol (10s6p4d) → [4s3p1d] mostraram um desempenho ligeiramente inferior a um custo computacional significativamente menor.

Agradecimentos

LNV e JVSJr agradecem ao CNPq (processo 141888/2004-0) e à FAPESP (0651572-0) pelas bolsas de estudo concedidas. REB agradece à FAPESP o auxílio à pesquisa (06/53260-6).

GAUSSIAN BASIS SET OF DOUBLE ZETA QUALITY FOR ATOMS K THROUGH ZN: APPLICATION IN DFT CALCULATIONS OF MOLECULAR PROPERTIES

*Giuseppi G. Camiletti¹ (PG), Sydney F. Machado² (PG) and Francisco E. Jorge² (PQ)

* *gjuseppcamiletti@hotmail.com*

¹Faculdade de Aracruz, 180, Centro, Aracruz – ES, CEP 29190-000

²Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória – ES, CEP 29060-900

Key words: DZP basis set; K to Zn; BP86 and B3LYP functionals; molecular properties

Introduction

Recently, Canal Neto *et al.*¹ presented segmented contracted double zeta valence quality plus polarization function (DZP) basis set for the atoms from H to Ar. At the Hartree-Fock (HF) and Møller-Plesset second-order (MP2) levels, these sets were applied with success in calculations of energies, dissociation energy, harmonic vibrational frequency, and electric dipole moment of a set of diatomic molecules containing atoms of the first- and second-row².

The goal of the present work is the extension of the DZP basis set¹ to third-row atoms (K-Zn). Combined with lighter atoms using the same basis set, this should increase the range of inorganic and organometallic chemistry that can be handled efficiently by modern quantum chemistry methods. Ground-vibrational-state dissociation energy (D_0), bond length (r_e), harmonic vibrational frequency (ω_e), and dipole moment (μ_e) were calculated and compared with results obtained with the 6-31G** basis set^{3,4} for eight molecules for which there is experimental data⁵ in the gas phase.

Results and Discussion

Initially, the s, p, and d exponents of the DZP set were fully-optimized at the HF level. Next, using the segmented contraction scheme, contracted Gaussian basis sets were constructed. Finally, polarization functions (d for K and Ca and f for Sc-Kr) were determined from correlated atomic calculations (MP2).

The Gaussian 03 program was used in density functional theory (DFT) molecular wave function calculations. As an example, for CuF ($^1\Sigma^+$), calculated and experimental⁵ D_0 , r_e , ω_e , and μ_e results are presented in **Table 1**.

For the alkaline and transition metal compounds calculated in this work, the mean absolute percentage deviations among the results obtained with the BP86 (B3LYP)/DZP and 6-31G** from the corresponding experimental dissociation energies are 12.21 (8.98) and 25.05 (10.12) %, respectively. From these deviations, it is clear that the B3LYP/DZP dissociation energies are in better accord with the experimental

data than those calculated with the other models. For KF and transition metal compounds, the mean absolute deviations from experiment of DZP and 6-31G** bond lengths are respectively 0.0252 and 0.0360 Å at the BP86 level and 0.0292 and 0.0316 Å at the B3LYP level. At any level of theory, the DZP set yields equilibrium structures which, on average, are better than those derived with the other basis set.

All calculated DZP harmonic vibrational frequencies are in better agreement with the experimental data than the corresponding ones obtained with 6-31G**, and the mean absolute percentage deviations among the results obtained with the BP86 (B3LYP)/DZP and 6-31G** approaches from experimental bond frequencies are 3.00 (3.17) and 9.88 (10.23) %, respectively.

Considering dipole moment, the best agreement between theory and experiment is always obtained with the DZP basis set. For the DZP set, one verifies good agreement same for diatomics incorporating very electropositive (KF) third-row element.

Conclusions

In this work, the correlated basis set of double quality for H, He, and first- and second-row atoms¹ has been extended to include the elements from K to Zn. For D_0 , r_e , ω_e , and μ_e the DZP basis set provides results of higher accuracy than the 6-31G** basis set for B3LYP and BP86 calculations.

Acknowledgements

CNPq, CAPES

¹Canal Neto, A.; Muniz, E. P.; Centoducatte, R. and Jorge, F. E. *J Mol Structure* (Theochem) 2005, 718, 219.

²Muniz, E. P. and Jorge, F. E. *Int J Quantum Chem* 2006, 106, 943.

³Hehre, W. H.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R. and Pople, J. A. *Ab initio molecular orbital theory*; Wiley: New York, 1986.

⁴Rassolov, V. A.; Pople, J. A.; Ratner, M. A. and Windus, T. L. *J Chem Phys* 1998, 109, 1223.

⁵Editor-in-chief Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: London, 1994.

Table 1. Experimental and calculated D_0 , r_e , ω_e , and μ_e for the ground state of CuF.

Molecule	Method	Basis Set	D_0 (kJ/mol)	r_e (Å)	ω_e (cm ⁻¹)	μ_e (D)
CuF ($^1\Sigma^+$)	Expt. ⁵		413.4±13	1.7449	622.7	5.77
	BP86	DZP	411.7	1.7628	626.5	4.86
		6-31G** ^{3,4}	548.8	1.6606	768.3	3.29
		B3LYP	DZP	372.8	1.7702	620.2
	B3LYP	6-31G** ^{3,4}	461.8	1.6655	769.4	3.77

ESTUDO TEÓRICO DA HIDRÓLISE DO AL(III) EM MEIO AQUOSO.

Conny C. Ferreira (IC)¹, Camila R. Campos*(IC)¹, Cláudia Z. Oseguera (IC)², Hélio A. Duarte (PQ)¹.

conny@ufmg.br

1. Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica, Depto de Química- ICEX, UFMG, 31270-901-BH, MG, Brasil

2. Universidad de Guanajuato, Guanajuato – México.

Palavras Chave: DFT, hidrólise, Al(III)

Introdução

A hidrólise do alumínio (III) foi investigada extensivamente nos últimos 50 anos.¹ As reações de oligomerização foram investigadas em detalhes. No entanto, é de consenso na literatura que a especiação química decorrente da hidrólise do Al(III) é muito complexo e as reações envolvidas muito lentas².

De acordo com a literatura, as principais espécies formadas no processo de hidrólise são $[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al_3(OH)_4]^{5+}$, e $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$.¹ Em nosso trabalho estruturamos as reações a partir do $Al(OH)_3$ e investigamos a formação do dímero, $[Al_2(OH)_2]^{4+}$, do trímero, $[Al_3(OH)_4]^{5+}$, e da espécie $[Al_6(OH)_{18} \cdot (H_2O)_6]$. Este último é um precursor da formação da gibbsita.

Neste trabalho, cálculos DFT² foram realizados para compreendermos a interação do íon Al(III) com H_2O , avaliando-se as energias livres e constantes de equilíbrio das reações de hidrólise.

Metodologia

Todos os tautômeros e conformações das espécies formadas a partir da hidrólise do Al(III) em meio aquoso foram investigadas utilizando o método LCGTO-KS-DFT (Combinação Linear de Orbitais Tipo Gaussian-Kohn-Sham- Teoria do Funcional de Densidade) implementado no programa deMon. pacote Gaussian 2003. A aproximação do Gradiente Generalizado para o funcional de troca-correlação (PBE) foi utilizada. Diferentes conjuntos de funções de base – DZVP e TZVP – foram utilizados para todos os átomos. A energia de solvatação para as espécies mais estáveis foi estimada usando o método PCM/UAHF/6-31+G(d) implementado no pacote Gaussian 2003.

Resultados e Discussão

As espécies químicas $[Al_2(OH)_2]^{4+}$, $[Al_3(OH)_4]^{5+}$, $[Al_6(OH)_{18} \cdot (H_2O)_6]$, foram modeladas conforme mostra a figura 1. O Al^{3+} apresenta número de coordenação 6, os grupos –OH estão em ponte e moléculas de água foram adicionadas para completar a geometria octaédrica do íon.

A Tabela 1 mostra as energias livres de reação para a formação das espécies hidrolisadas de Al(III).

A energia livre de reação foi estimada tendo-se como reagente o $Al(OH)_3$ e a H_2O . Dados recentes, obtidos em nosso laboratório², demonstram que o íon Al^{3+} em solução não pode ser modelado a partir de uma única espécie hexacoordinada. Dados experimentais tem mostrado que o Al^{3+} em solução pode estar também na forma pentacoordenada. Por isso, decidiu-se utilizar como reagente a espécie $Al(OH)_3$, cuja estrutura é possível de ser calculada de forma inequívoca.

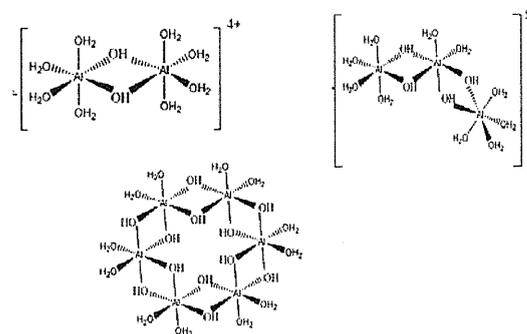


Figura 1. Espécies químicas resultantes da hidrólise do Al(III).

Tabela 1. Energia de reação, em kcal/mol, estimado no nível de cálculo PBE/TZVP.

Espécie Formada	ΔE	ΔG°
$[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$	115,9	-12,0
$[Al_3(OH)_4(H_2O)_{10}]^{5+}$	185,4	-18,1
$Al_6(OH)_{18}(H_2O)_6$	-401,5	-168,23

* $\Delta G = \Delta E + \Delta G^{\text{térmico}} + \Delta G^{\text{solvatação}}$; inclui correções ZPE.

Considerações Finais

A estabilidade das espécies estudadas foi investigada através de cálculos DFT. Análise estrutural e termodinâmica das espécies formadas será apresentada. O mecanismo de formação da gibbsita, em meio aquoso, será brevemente discutido.

Agradecimentos

Às instituições CNPq, FAPEMIG e CAPES pelo apoio financeiro à pesquisa.

¹ R. E. Mesmer and C. F. Baes, Inorganic Chemistry.

² A. L. De Noronha, L. Guimarães, H. A. Duarte, J. Chem. Theory and Comp., 2007, in press.

ABSORPTION EFFECTS IN INTERMEDIATE-ENERGY ELECTRON SCATTERING BY HYDROGEN SULPHIDE

Luiz E. Machado^{1*} (PQ), Lee Mu-Tao² (PQ), Luiz M. Brescansin³ (PQ). *dlem@df.ufscar.br.

¹Departamento de Física, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP

²Departamento de Química, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP

³Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP

Key words: Absorption effects, electron scattering, hydrogen sulphide, cross sections

Introduction

Most of the solid-based *ab-initio* theoretical methods developed for investigation on electron-molecule can only be successfully applied in the low incident energy range. Extension of their applications to the intermediate-energy range is limited by the numerous open inelastic scattering channels responsible for absorption effects that play important role on the collision dynamics. Therefore, in the last two decades several model absorption potentials have been proposed to include absorption effects into the scattering dynamics in a single-channel calculation framework.

Although most of these model-potential methods have shown to provide, in general, quite accurate differential (DCS), integral (ICS) and momentum-transfer (MTCS) cross sections for elastic electron-molecule collisions, most of the calculations have systematically underestimated the values of the grand-total (TCS) and total absorption (TACS) cross sections.

Results and discussion

In a recent paper [1] our group has reported a modified version of the widely used Staszewska's version-3 model absorption potential [2]. We have proposed a scaling factor that should be applied on the original Staszewska's absorption potential. It was shown that such a simple modification is capable of providing significant improvement in the calculated TCS and TACS of intermediate-energy electron-molecule collisions, for a variety of targets. Here we apply our modified model absorption potential to study electron scattering by a polar molecule, hydrogen sulphide, in a wide incident energy range (1-500 eV). In Fig. 1 we compare calculated TACS for elastic e^-H_2S , obtained using both the original Staszewska's and our modified model absorption potentials, with results from the literature [3-5]. Additional results of DCS, ICS, MTCS, TCS and TACS will be presented at the Symposium.

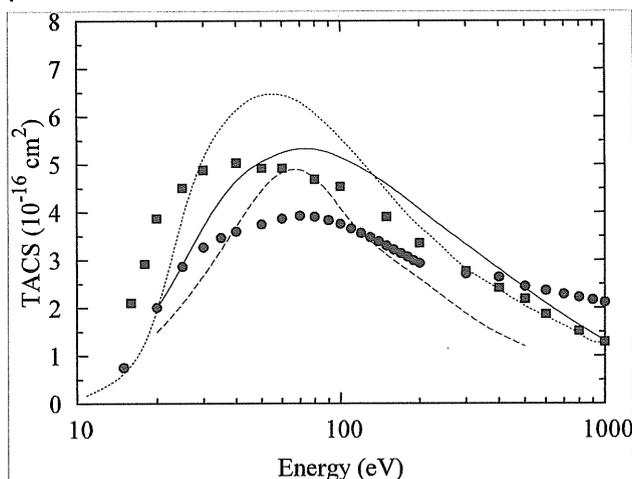


Figure 1. TACS for elastic e^-H_2S scattering. Solid line, calculated using the present modified absorption potential; dashed line, using the original Staszewska's absorption potential; dotted line, theoretical TACS of Joshipura and Vinodkumar [3] using the additivity rule; circles, experimental total ionizations cross sections (TICS) of Rao *et al.* [4]; squares, experimental TICS of Lindsay *et al.* [5]

Conclusions

As in our previous work [1] for other targets, in the present work we have shown that our modified absorption potential is capable of providing accurate cross sections also for a polar molecule such as H_2S

Acknowledgments

This work was partially supported by FAPESP, CNPq and FINEP.

¹ Lee, M.-T.; Iga, I.; Machado, L. E.; Brescansin, L. M.; y Castro, E. A., Sanches, I. P. and de Souza, G. L. C. *J. Electron. Spectr. Rel. Phenom.* **2007**, *155*, 14.

² Staszewska, G.; Schwenke, D. W.; Thirumalai, D. and Truhlar, D. G. *Phys. Rev. A* **1983**, *28*, 2740.

³ Joshipura, K. N. and Vinodkumar, M. Z. *Phys.D.* **1997**, *41*, 133.

⁴ Rao, M. V. V. S. and Srivastava, S. K. *J. Geophys. Res. (Planets)* **1993**, *98*, 13137.

⁵ Lindsay, B. G.; Rejoub, R. and Stebbings, R. F.J. *Chem. Phys.* **2003**, *118*, 5894.

ESTUDO QUÍMICO-QUÂNTICO SEMI-EMPÍRICO E AB INITIO SOBRE A ESTRUTURA ELETRÔNICA DE HÔRMONIOS NÃO ESTERÓIDES E SUA ATIVIDADE CARCINOGENÉTICA

Cíntia Beatriz de Oliveira^{1*} (PQ), Katya Maria de Oliveira Sousa¹ (PQ)

¹ Unidade Acadêmica de Serra Talhada, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Fazenda Saco, Caixa Postal 063, 56.900-000, Serra Talhada, PE, Brasil

*e-mail: cintia@uast.ufrpe.br

Palavras Chave: Modelagem molecular, dinâmica molecular, docking, hormônio tireóideo, estrógeno, câncer de mama.

Introdução

No presente trabalho, cálculos químico-quânticos serão aplicados para estudar a relação entre a estrutura química e a atividade biológica, para hormônios não esteróides, baseando-se nas pesquisas desenvolvidas por Saraiva [1], que realizou um estudo clínico e molecular sobre a relação entre câncer de mama e doenças tireoidianas. Apresentaremos alguns resultados para os hormônios estradiol (E2) e a triiodotironina (T3), no sentido de relacionar sua estrutura eletrônica com a atividade carcinogênica. Esta pesquisa vem sendo realizada em colaboração com o grupo da Dr^a. Célia Regina Nogueira, do Depto. de Clínica Médica da Faculdade de Medicina da Universidade Estadual Paulista, que investiga a possibilidade do hormônio tireoideano também se ligar ao receptor de estrógeno, no câncer de mama e em outros tecidos. Todos os cálculos foram feitos utilizando-se os programas HyperChem 7.0 e Gaussian 98.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos foram baseados nos critérios de Barone e cols. [2], com relação à natureza e forma dos orbitais de fronteira, bem como suas energias. A partir destes critérios, nossos resultados revelam que, tanto para o E2 como para a T3, os orbitais se localizam nas mesmas regiões para cada molécula, sugerindo que os compostos são carcinogênicos. As formas dos orbitais HOMO e HOMO-1 são apresentadas na Figura 1.

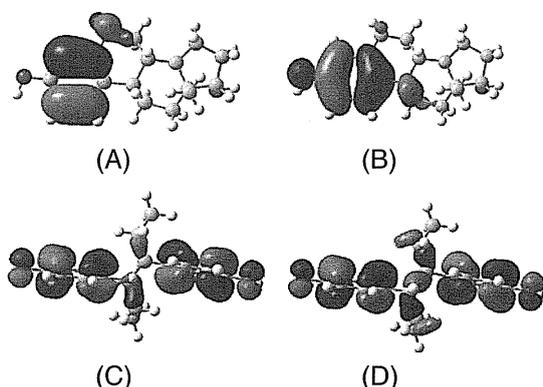


Figura 1. Representação dos orbitais para o E2 nas formas (A) HOMO-1; B) HOMO; e T3 nas formas (C) HOMO-1; (D) HOMO.

De acordo com os dados da Tabela 1, o E2 apresenta atividade carcinogênica mais intensa, visto que a separação entre as energias de seus orbitais de fronteira é 3,8 vezes maior que o valor para a T3.

Tabela 1. Energias (em eV) dos orbitais HOMO, HOMO - 1 e a diferença entre eles (Δ) para o E2 e para a T3.

	HOMO	HOMO - 1	Δ
E2	-8,783	-9,561	0,778
T3	-8,834	-9,037	0,203

Conclusões

Os critérios avaliados até agora nos foram úteis para relacionar estrutura eletrônica com atividade carcinogênica. Os resultados obtidos neste trabalho, juntamente, com a realização de cálculos futuros de modelagem e dinâmica molecular, com o propósito de elucidar o mecanismo de ligação do hormônio T3 ao receptor de estrógeno, nos permitirá esclarecer de forma determinante esse tipo de atividade. Este trabalho, também, tem a finalidade de alertar mulheres que apresentam doenças tireoideanas, principalmente o hipertireoidismo, a uma prevenção mais rigorosa contra o possível desenvolvimento de tumores na mama.

Agradecimentos

Agradecemos a Dra Célia Regina Nogueira e ao aluno de doutorado Sandro José Conde que nos forneceram informações sobre o hormônio tireoideano e o receptor de estrógeno e pelas valiosas discussões realizadas durante a execução deste trabalho.

¹ Saraiva, P. P. Estudo Clínico e Molecular da Relação entre Câncer de Mama e Doenças Tireoidianas. Botucatu, 2002. 64p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Medicina, Universidade Estadual Paulista.

² Barone, P. M. V. B., Camilo Jr. e Galvão, D. S. A. *Physical Review Letters* 1996, 77 (6), 1186.

ESTUDO TEÓRICO DE REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO EM ZMS-5.

Fernando S. da Silva¹ (IC)*, João B. L. Martins² (PQ), Elton A. S. Castro³ (PG).

Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 4478, Brasília, DF, 70904-970

diondu@gmail.com, lopes@unb.br, eltoncastro@unb.br

Palavras Chave: esterificação, zeólita, ZSM-5, semi-empírico.

Introdução

Na maioria das reações de esterificação são utilizados catalisadores ácidos, que em geral são bastante eficientes. No entanto, há problemas com a utilização destes quanto a ocorrência de reações secundárias e a dificuldade de separar o catalisador após a reação. Neste sentido, catalisadores ácidos em fase sólida, como a ZSM-5 aparecem como alternativa para estas reações.

Resultados e Discussão

A reação de esterificação do ácido butanóico e do etanol foi estudado em ZSM-5 utilizando o método semi-empírico AM1..

Inicialmente foi estudada a primeira etapa da reação onde ocorre a protonação do ácido carboxílico utilizando a ZSM-5 como ácido catalisador.

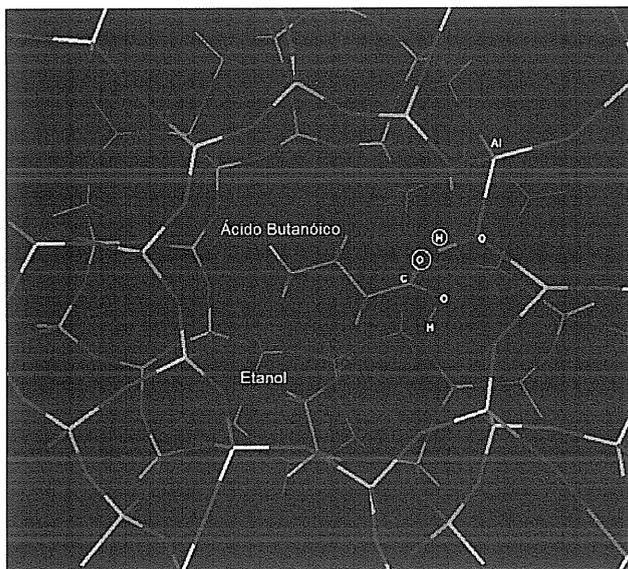


Figura 1. Ácido Butanóico, etanol e o sítio ácido do catalisador.

Na primeira etapa o hidrogênio ácido da ZSM-5 aproxima-se da carboxila do ácido butanóico e a protonação do ácido carboxílico acontece como mostra a Figura 1.

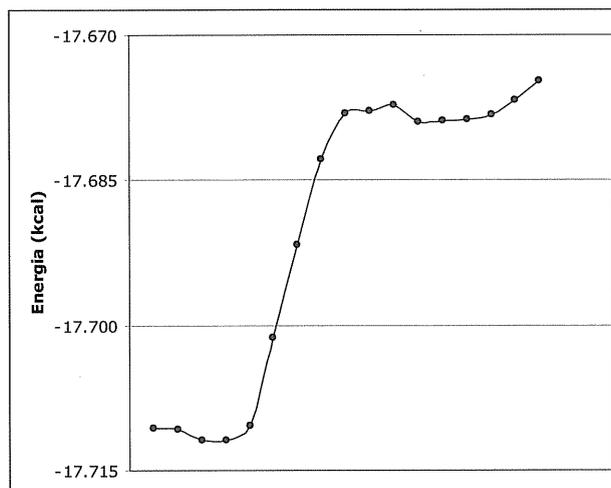


Figura 2. Gráfico de energia (kcal.mol^{-1}) para a primeira etapa da reação de esterificação.

A primeira etapa da reação correspondeu a um calor de formação de $32,92 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e uma energia de ativação de $33,66 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Estudos com o método híbrido ONIOM também foram realizados, utilizando três camadas de teoria: B3LYP/3-21G, AM1 e campo de força UFF.

Conclusões

O estudo teórico de uma reação de esterificação em um catalisador heterogêneo como a ZSM-5 foi realizada com o método semi-empírico e ONIOM. O estado de transição foi calculado para a primeira etapa da reação.

Agradecimentos

CNPq, PIC-UnB, Finatec.

¹ Wang Q.L.; Ma Y.; Yan H.; Ji X.; Qiu Q. *Appl. Catal. A*: 139, 51-57 (1996).

² Pereira, M. S. Nascimento, M. A. C. *Theor. Chem. Acc.*, 110; 441-445 (2003).

³ Nicholas, J.B., *Topics Catal.*, 4, 1-2 (1997).

CÁLCULO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE ALCÓXIDOS MONO- E BINUCLEARES DE VANÁDIO POR TDDFT

Alexandre Carli de Freitas(PG)*, Giovana Gioppo Nunes(PQ), Kátia Cristina Molgero Westrup(IC), Jaísa Fernandes Soares(PQ), Eduardo Lemos de Sá(PQ) – acf@quimica.ufpr.br

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Centro Politécnico, 81531-990 – Curitiba, PR.

Palavras Chave: TDDFT, Vanádio(IV), Espectro Eletrônico

Introdução

Entre os objetivos alcançados pelo nosso grupo de pesquisa destaca-se o estudo das propriedades termocrômicas de alcóxidos de vanádio(IV), em particular de $[\{V(OPr^i)_3\}_2(\mu-OPr^i)_2]$ (I)¹, mostrado na Figura 1. Estas propriedades termocrômicas também são acentuadas e proeminentes em outros alcóxidos de vanádio sintetizados recentemente². Estas descobertas demandam um estudo teórico e experimental aprofundado que avalie, dentre outros aspectos, o potencial de aplicação tecnológica destes materiais. Para tanto se faz útil o uso dos métodos de simulação de estrutura e transições eletrônicas que utilizam a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (Time-Dependent Density Functional Theory, TDDFT). Estes métodos têm se mostrado bastante atrativos, devido à sua acurácia no cálculo de propriedades eletrônicas, aliada ao seu custo computacional relativamente baixo. Estes fatores são determinantes ao se estudar moléculas envolvendo metais de transição.

Resultados e Discussão

O complexo I e seu análogo neopentóxido² apresentam termocromismo em solução. À temperatura ambiente, I apresenta coloração azul (674nm), cuja intensidade vai diminuindo gradativamente à medida que surge a cor amarelo ouro (470nm), que predomina a baixas temperaturas (~210K).

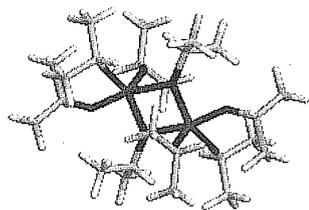


Figura 1. Estrutura do $[\{V(OPr^i)_3\}_2(\mu-OPr^i)_2]$

Resultados de FTIR, RMN e RPE sugerem que, em soluções de I, o cromismo se dê através de um equilíbrio de dimerização (Figura 2). A presença de um ponto isobéstico no espectro eletrônico experimental sugere a existência de somente duas espécies em solução.

Neste estudo, as estruturas de raios-X destes alcóxidos foram otimizadas, seguidas da análise vibracional, para confirmar a obtenção de um mínimo local. Em seguida, o cálculo do espectro eletrônico por TDDFT e a análise das transições eletrônicas foram realizados.

Neste trabalho utilizamos o funcional híbrido B3LYP, contido no pacote de programas computacionais

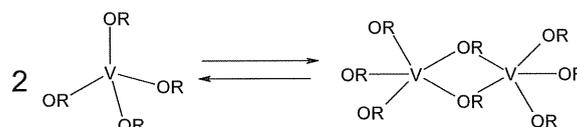


Figura 2. Dimerização do $[\{V(OPr^i)_3\}_2(\mu-OPr^i)_2]$

Gaussian 03. As trinta excitações de menor energia foram calculadas. Na Figura 3, os espectros eletrônicos simulados das duas espécies sugeridas estão mostrados.

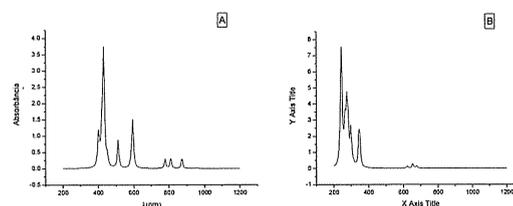


Figura 3. Simulação do Espectro eletrônico do $[\{V(OPr^i)_3\}_2(\mu-OPr^i)_2]$ (A) e da espécie monomérica (B)

Para a espécie binuclear as bandas no espectro são predominantemente originadas por transições de transferência de carga do ligante para o metal, porém as bandas de 400nm a 430nm apresentam contribuições significativas de transições d-d e transferência de carga entre os centros metálicos. As absorções da espécie mononuclear na região do espectro visível originam transições do tipo d-d.

Conclusões

Os espectros simulados por TDDFT apontam para uma confirmação das proposições experimentais, havendo concordância entre as principais bandas.

Agradecimentos

CNPq, Fundação Araucária.

¹ Nunes, G. G. *et al.* *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 8, 83;

² Westrup, K. C. M. *et al.* *Book of Abstracts of the XIII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry*. Fortaleza, CE, 2006. p. 90.

³ Gaussian 03, M. J. Frisch, *et al.* *Gaussian03*; Gaussian, Inc.: Wallingford, Connecticut, 2004.

SIMULAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR COM O MÉTODO QM/MM PARA FLAVONÓIDES COM ATIVIDADE ANTI-HIV-1 DA INTEGRASE.

Josenaide Pereira do Nascimento (IC)^{1,*}, Cláudio Nahum Alves (PQ)¹

¹Laboratório de Planejamento e Desenvolvimento de Fármacos, Universidade Federal do Pará, CEP 66075-110, Belém, PA, Brasil. *Josenaide2004@yahoo.com.br

Palavras Chave: HIV-1 integrase, quercetagetina, mecânica molecular, dinâmica molecular.

Introdução

A integrase (IN) é uma das três enzimas essenciais para a replicação do vírus da imunodeficiência humana tipo-1 (HIV-1) e, portanto, um alvo interessante para o planejamento de novos fármacos no uso terapêutico da AIDS.¹ Recentemente, flavonóides foram usados como inibidores da IN,^{2,3} sendo que a quercetagetina foi a mais ativa entre a série estudada². Neste trabalho, usamos simulações de Dinâmica Molecular (DM) com o método de Mecânica Quântica/Mecânica Molecular (QM/MM)⁴ para determinar a energia de interação entre a IN e a quercetagetina. Em seguida foram realizados cálculos para a decomposição de energia para determinar as contribuições individuais dos resíduos nas interações entre enzima-inibidor.

Resultados e Discussão

A estrutura da IN (PDB 1QS4) contendo o inibidor 5CITEP foi utilizada como ponto de partida para a simulação de DM, substituindo o 5CITEP pela quercetagetina. Todos os cálculos de DM foram realizados no programa DYNAMO. Em todos os cálculos o inibidor foi tratado com o método semi-empírico AM1, enquanto o resto do sistema (proteína e água) foi descrito usando uma combinação dos campos de força OPLS-AA e TIP3P. A IN foi colocada em uma caixa de água com dimensão de 80 Å, todo o sistema contém 15741 resíduos com total de 50505 átomos. A estrutura final obtida após simulações de DM AM1/MM de 400 ps é mostrada na Figura 1, enquanto que na Figura 2 são mostradas as interações entre o inibidor e os principais resíduos de aminoácidos, ou seja, aqueles que tem maior interação com o inibidor.

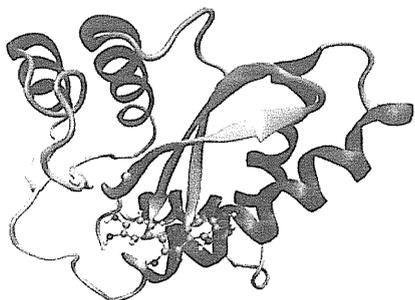


Figura 1. Representação da interação entre a enzima IN, o inibidor quercetagetina e o cátion Mg²⁺.

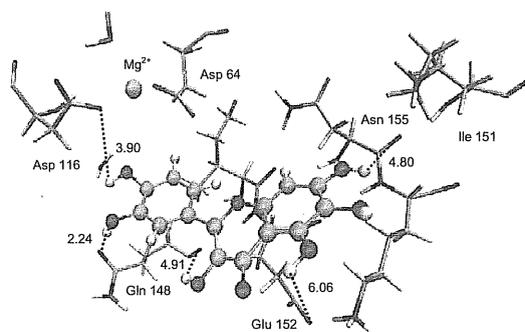


Figura 2. Representação das interações mais importantes e suas respectivas distâncias expressadas em Angstrom entre o inibidor e os resíduos da IN.

Os resíduos Asp116, Gln148, Ile151, Asp64, Glu152, Lys156, Lys159, Asn155 são de fundamental importância para a atividade anti-HIV-1, podemos observar na Figura 2 que as hidroxilas do anel aromático interagem com os resíduos Asp116, Glu 152 e Gln148 através de ligações de hidrogênio, e com Mg²⁺ através de uma atração eletrostática criada pelos elétrons π do anel aromático. Estas interações são responsáveis pela orientação adotada pelo inibidor, o qual se localiza na interface entre a IN e o DNA, ou seja, fazendo com que a reação de integração seja bloqueada.

Conclusões

Este trabalho nos fornece uma percepção do comportamento da quercetagetina anti-HIV-1 no sítio ativo da enzima. As interações estabelecidas entre o inibidor com os resíduos de aminoácidos, a água e o cátion Mg²⁺ são essenciais à atividade catalítica. Estes resultados podem ser úteis no planejamento racional de novos e potentes compostos com atividade anti-HIV-1.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FINEP.

¹ Brown, P.O.; Integration. In *Retrovirose*, Coffin, J.M.; Hugges, S.H. & Varmus, H.E.; Editors Plainview, NY: Cold Spring Harbor Press; 1997.

² Fesen, M.R.; Pommier, Y.; Letourtr, F.; Hiroguchi, S.; Yung, J. and Kohn, K. W. *Biochem. Pharmacol.* **1994**, 48, 595.

³ Raghavan, K.; Buolamwini; J. K.; Fesen, M. R.; Pommier, Y.; Kohn, K. W. and Weinstein, J. N. *J. Med. Chem.* **1995**, 38, 890.

⁴ Field, M. J.; Bash, P. A.; Karplus, M. *J. Comput. Chem.* **1990**, 11, 700.

ESTUDO TEÓRICO QUÂNTICO QUIMIOMÉTRICO DOS DERIVADOS ANÁLOGOS DA INDOLO[2,1B] QUINAZOLINE COMO AGENTE CITOSTÁTICO CONTRA O CÂNCER DE MAMA

Lilian Tatiane Ferreira de Melo¹ (PG)*; Ademir João Camargo² (PQ)
 1.lilianthaty@yahoo.com.br; 2.ajc@ueg.br

Palavras Chave: câncer do seio, Indolo, SAR, PCA.

Introdução

No mundo, milhares de mulheres são acometidas anualmente pelo câncer de mama, representando um dos tipos de câncer com maior número de mortalidade entre pessoas do sexo feminino. Esta doença ainda não tem cura definitiva e o seu controle em geral não é eficaz, apresentando vários efeitos colaterais indesejáveis. Com o objetivo de desenvolver novas drogas que sejam capazes de melhorar o tratamento desta doença, um conjunto de compostos análogos da Indolo[2,1-b]quinazoline (Figura-1) foram sintetizados e testados contra o câncer de seio². Alguns destes derivados sintetizados mostraram-se bastante ativos nos testes in vitro e em vivo.

O presente trabalho investiga, usando métodos de mecânica quântica e quimiométricos, a relação estrutura atividades (SAR) dos derivados análogos da indolo[2,1-b]quinazoline como agente citostático.

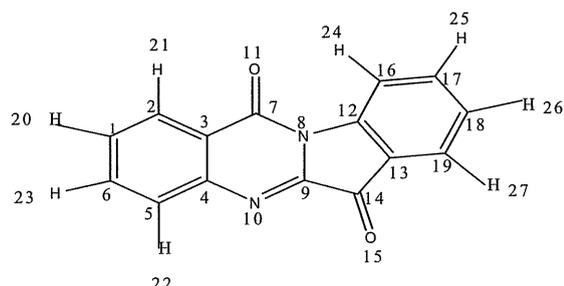


Figura 1. Indolo[2,1b]quinazoline

Resultados e Discussão

Inicialmente, as análises conformacionais de todos compostos foram feitas usando o programa Hyperchem com o método semi-empírico PM3. Este procedimento teve como objetivo estabelecer a conformação de menor energia dos derivados análogos para serem posteriormente otimizadas. A otimização da conformação mais estável foi realizada com programa Gaussian 03 usando a teoria do funcional da densidade com funcional de troca e correlação híbrido B3LYP juntamente com o conjunto de funções de base 6-31G*

A partir das estruturas moleculares otimizadas, vários descritores geométricos e eletrônicos foram calculados para serem correlacionados com a atividade citostática contra o câncer de mama.

Após inúmeras tentativas, a melhor separação foi conseguida com cinco variáveis: carga sobre o átomo 15 (c15) (ver Figura 1), ordem de ligação

entre os átomos 12-13 (b₁₂₁₃), 17-25 (b₁₇₋₂₅), 18-26 (b₁₈₋₂₉) e ΔE (diferença de energia entre os orbitais moleculares LUMO e o HOMO). A componente responsável pela separação das moléculas em ativas e inativas foi a PC1, a qual explica 49% da variância dos dados. As duas primeiras componentes explicam 74% da variância total dos dados para o conjunto de descritores selecionados. Os scores para estas componentes podem ser vistos na Figura 2.

Conclusão

Com base nos cálculos mecânico-quântico e quimiométricos foi possível identificar os descritores físico-químicos responsáveis pela separação dos derivados análogos do indolo[2,1b] quinazoline em moléculas ativas e inativas com relação a atividade citostática contra o câncer de mama. A componente responsável pela separação foi a PC1 que explica 49% da variância total dos dados. Os descritores físico-químicos selecionados foram ΔE, b₁₂₁₃, b₁₇₂₅, C₁₅ e b₁₈₂₆.

¹ Breast cancer in Goiás, in Brazil and in the World: current incidence and mortality rates Rev. bras. saúde matern. infant., Recife, 3 (1): 17-24, jan. - mar., 2003

² Vedula M. Sharma,* P. Prasanna, K. V. Adi Seshu, Novel Indolo[2,1-b]quinazoline Analogues as Cytostatic Agents: Synthesis, Biological Evaluation and Structure-Activity Relationship, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 12 (2002) 2303-2307.

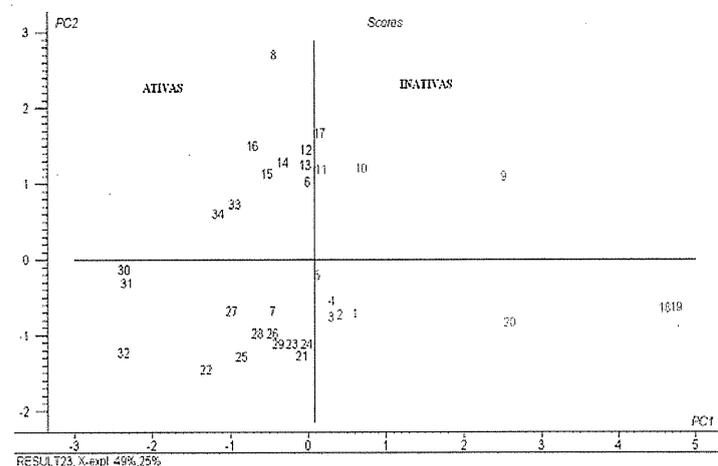


Figura 2 Representação gráfica dos Score.

DETERMINAÇÃO DAS CONFORMAÇÕES MAIS ESTÁVEIS DA ISOMALTOSE (α -D-GLICOPIRANOSIL-(1 \rightarrow 6)-D-GLICOSE) ATRAVÉS DE MÉTODO QUÂNTICO AB INITIO.

Fábio Javaroni^{a,*} (PG), Aurélio B. Buarque Ferreira^a (PQ), Clarissa O. da Silva^a (PQ).

^aDepartamento de Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR-465, Km 47, Seropédica, Rio de Janeiro CEP 23.890-000, Brasil. *e-mail: javaroni@ufrj.br.

Isomaltose, mapa conformacional, ângulo glicosídico.

Introdução

A molécula de isomaltose é um dissacarídeo composto por duas unidades de glicose (glicopiranosose) interligada através de uma ligação glicosídica do tipo $\alpha(1\rightarrow6)$. As conformações mais estáveis são principalmente definidas pelos ângulos glicosídicos Φ (ϕ), Ψ (ψ) e Ω (ω) Figura 1.

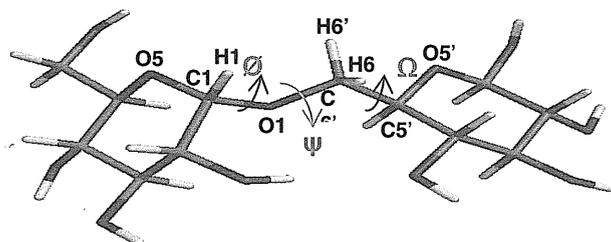


Figura 1. Definição dos ângulos diedros Φ : ($O5-C1-O1-C6'$); Ψ : ($C1-O1-C6'-C5'$); Ω : ($O1-C6'-C5'-O5'$) da ligação glicosídica $\alpha(1\rightarrow6)$ da isomaltose.

Resultados e Discussão

As estruturas de partida foram obtidas através de métodos clássicos de mecânica molecular (campo de força Dreiding). Partindo destas estruturas foram realizadas varreduras nos ângulos diedros Φ e Ψ com incrementos de 30° , e para cada estrutura obtida por este procedimento a energia do sistema foi calculada em nível HF/6-31G(d,p). Foram obtidos 3 mapas conformacionais, um para cada ângulo diedro Ω correspondente às orientações TG, GT e GG. A Figura 2 reporta o mapa obtido para a conformação TG:

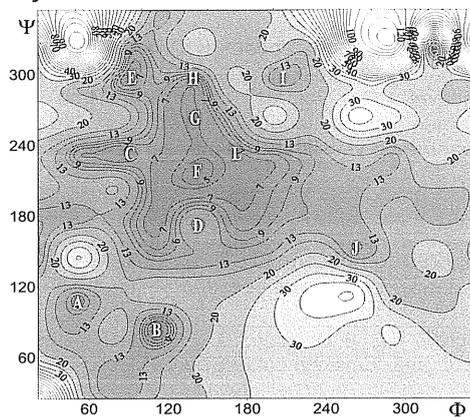


Figura 2. Mapa conformacional, conformação TG para a isomaltose, em nível HF/6-31G (d,p). Os valores de energia estão em kcal/mol.

Amostragens conformacionais foram realizadas nas regiões de energia mínima, e após novas minimizações de energia com otimização de estrutura seis conformeros foram obtidos para a orientação TG (conforme reportado na tabela 1), seis para GG e outros seis para GT.

Tabela 1. Ângulos diedros Φ e Ψ após uma otimização total dos parâmetros geométricos dos conformeros relativos às regiões do mapa conformacional da figura 2.

Região	Φ ($O5-C1-O1-C6'$)	Ψ ($C1-O1-C6'-$
	TG ($\Omega=180^\circ$)	
A	77°	159°
B	79°	120°
C	76°	246°
E	108°	293°
J	258°	187°
L	145°	268°

As populações de Boltzmann foram calculadas depois de considerar-se o efeito do solvente com o modelo "Polarizable Continuum Model" (PCM). Para estas estruturas a constante de acoplamento de spin heteronuclear ao longo da ligação glicosídica foi calculada, e os valores finais reportados na tabela 2, obtidos como média ponderada pelas populações.

Tabela 2. Valores experimentais e calculados de $^3J_{C,H}$.

	Este trabalho	Ref 1	Ref.2	Exp. ³
$^3J_{C6',H1}$	3,6	3,1	3,2	3,6
$^3J_{C6,H1'}$	3,1	2,3	3,1	2,9
$^3J_{C6,H1''}$	2,5	1,4	1,6	2,4

Conclusões

A grande proximidade observada para os valores teóricos e experimentais das constantes de acoplamento de spin heteronuclear $^3J_{C,H}$ valida as estruturas obtidas neste trabalho.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes, FAPERJ e CNPq pelo apoio financeiro a este trabalho.

¹ Best, R. B.; Jackson G. E. e Naidoo K. J. *J. Phys.Chem.* **2001**, *105*, 4742-4751.

² Dowd, M. K.; Reilly, P. J.; French, A. D. *Biopolymers.* **1994**, *34*, 625-638.

³ Morat C.,Taravel, F. R. *Tetrahedron Letters.* **1988**, *29*, 199-200.

MODELAGEM, ESTRUTURA ELETRÔNICA E ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE COMPLEXO DE EURÓPIO COM ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO

1. Mônica F. Belian* (PG), Gilberto F. de Sá (PQ), Severino Alves Jr.
2. (PQ).*monicabelian@yahoo.com.br

¹Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50590-470 Recife, Pernambuco, Brasil.
Palavras-chave: modelo Sparkle; espectro eletrônico; parâmetros de intensidade.

Introdução

O termo luminescência estabelecido em 1888 pelo físico alemão Eihard Wiedemann, "para todos os fenômenos de luz não condicionados ao aumento da temperatura"[1], posteriormente foi relacionado com a diferença de energia entre dois estados quânticos, o emissor e o estado fundamental. Em 1942, foi reportado por Weissman o processo de sensibilização da luminescência dos complexos de íons lantanídeos, demonstrando que sob excitação na região dos ligantes, estes sistemas exibem emissões características do íon metálico central [2]. Notou-se que um ligante orgânico apresentando alto coeficiente de absorvidade molar, ϵ , quando coordenado ao íon metálico é capaz de transferir energia eficientemente para o íon lantanídeo, intensificando assim sua luminescência. Além disso, o ligante pode ser escolhido no sentido de fornecer ao sistema uma funcionalidade com desejadas propriedades, como: solubilidade e afinidade de ligação. Neste trabalho será apresentado o estudo teórico e experimental das propriedades luminescentes do composto $[\text{Eu}(\text{DCPA})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]$, onde DCAP = ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Figura 01).

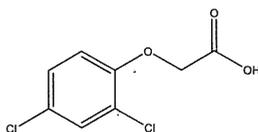


Figura 1 – Estrutura do ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

Resultados e Discussão

O composto $[\text{Eu}(\text{DCPA})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]$ foi obtido pela reação entre o ligante 2,4-diclorofenoxiacético com o $\text{Eu}(\text{OH})_3$ na razão de 2:1, em meio etanólico. Os cálculos teóricos são baseados na otimização da geometria obtida pelo SMLCII/AM1, recentemente introduzido na literatura [3]. Estas geometrias são usadas no cálculo do espectro eletrônico usando o método INDO/S-CI. Os espectros de absorção dos compostos em meio etanólico foram obtidos usando um espectrofotômetro UV-Visível, Perkim Elmer LAMBDA 6, na faixa espectral de 190-400 nm. O espectro teórico sobrepõe de forma satisfatória o experimental (Figura 2).

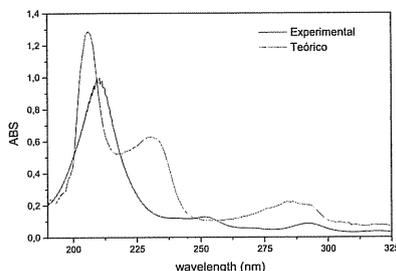


Figura 2 – Espectro eletrônico Teórico X Experimental do complexo $[\text{Eu}(\text{DCPA})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]$.

O espectro de infravermelho mostra a banda referente ao ácido carboxílico (COO) deslocada para menores frequências quando comparada ao espectro do ligante livre, sugerindo uma coordenação por parte do ligante. O espectro de emissão do $[\text{Eu}(\text{DCPA})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]$ (Figura 4), apresenta uma relação entre as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ menor que 1, sugerindo que o íon está em um ambiente de baixa simetria, corroborando com a simetria determinada teoricamente do complexo (C1).

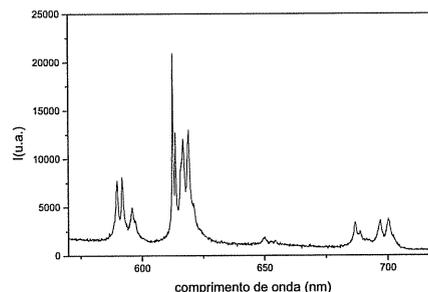


Figura 4 – Espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DCPA})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]$.

Os parâmetros de intensidade Ω_λ foram determinados experimentalmente, a partir do espectro de emissão; e teoricamente utilizando a teoria de Judd[4] e Ofelt, publicada em 1962. Para os cálculos dos parâmetros onde $\lambda = 2$ e 4, usou-se a seguinte expressão:

$$\Omega_\lambda^{de} = (2J + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}^{de}|^2}{2t + 1}$$

Todos os parâmetros determinados e calculados são mostrados na tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de intensidade Ω_λ teóricos e experimentais.

$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$		$\Omega_4 (10^{-21} \text{ cm}^2)$	
Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
3.36	3.39	3.1	2.7

Os valores experimentais e teóricos apresentam boa concordância (erro de 12%).

Conclusão

A relação entre as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é menor que 1, indicando que neste caso o íon está em um ambiente de baixa simetria, isto corrobora, com a modelagem teórica realizada, cuja simetria é C1. O espectro eletrônico experimental apresenta boa concordância quando comparado com o teórico.

Analisando os dados obtidos (Ω_λ) podemos concluir que neste caso o íon európio encontra-se em um ambiente pouco polarizável. Os valores dos parâmetros de intensidade experimentais e teóricos estão em boa concordância, demonstrando viabilidade do modelo utilizado.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, RENAMI e Instituto do Milênio de Materiais Complexos pelo suporte financeiro.

[1] Bünzli, J-C e Choppin, G. R.; "Lanthanides Probes In Life, Medical and Environmental Science", Ed. Elsevier, Amsterdam (1989).

[2] S. I. Weissman, J. Chem. Phys. 10 (1942) 214.

[3] G.B. Rocha, R.O. Freire, N.B. da Costa Jr, G.F.de Sá, A.M. Simas, Inorg. Chem. 43 (2004) 2346.

[4] B. R. Judd, Review Physical, 127, (3)(1962) 750.

OBTENÇÃO DE UM PROTÓTIPO PARA MEMBRANAS CELULARES ATRAVÉS DA DFT

Cinthia Santos Soares^{*1} (IC) & Clarissa Oliveira da Silva¹ (PQ)

¹Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rodovia BR 465, km 47 – Seropédica, Rio de Janeiro – Brasil. CEP: 23890-000. *cinthiasoares_css@ufrjr.br

Palavras Chave: bicamada fosfolipídica, trealose, interação com membranas celulares.

Introdução

As membranas celulares, compostas por fosfolípidos, proteínas e carboidratos, são responsáveis pela funcionalidade e manutenção da vida das células. É sabido que a preservação de materiais biológicos compreende a manutenção da integridade das membranas das células que o compõem, durante o processo de conservação.

O dissacarídeo trealose vem sendo utilizado como conservante de tais materiais, dada a sua capacidade de preservá-los. De posse da conformação mais abundante da trealose em solução aquosa², pretende-se obter um protótipo para membranas celulares constituídas de fosfatidilcolina e, quantificar a energia de interação entre este dissacarídeo e a membrana fosfolipídica.

Através da Teoria do Funcional Densidade (DFT), e um conjunto de funções de base 6-31G(d,p), busca-se determinar as conformações mais estáveis para um protótipo de fosfolídeo, composto pelo radical fosfatidilcolina, que compõe a parte hidrofílica de muitas membranas celulares.

Resultados e Discussão

Numa primeira investigação, realizada em fase gasosa para a metilfosfatidilcolina (Figura 1), foi realizado um estudo conformacional para este sistema isolado e em solução aquosa (PCM) (Figura 2), com base em trabalhos anteriores³.

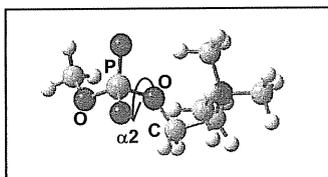


Figura 1. Protótipo para o radical fosfatidilcolina

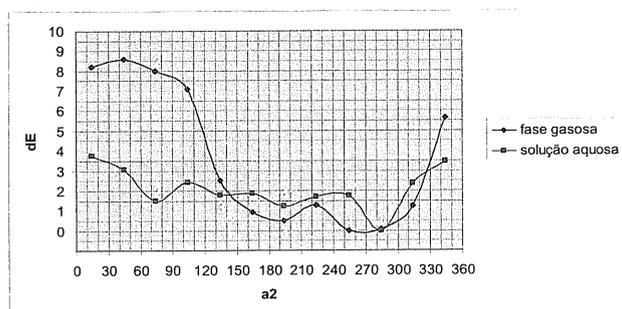


Figura 2. Energia relativa do sistema, ΔE (kcal/mol), em função da variação do ângulo diedro α_2 (grau)

Tabela 1. Parâmetros geométricos e abundância relativa dos conformeros obtidos para o protótipo de fosfatidilcolina, a temperatura de 298,15 K

Conf	α_2 (°)	$\sim\text{OPO}_2\text{O}\sim^*$	$\sim\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^*$	Pi (%)
Fase gasosa				
1	187	-1,49	0,76	39
2 e 3	254	-1,48	0,74	61
Solução aquosa				
3	172	-1,66	0,89	100

* $\sim\text{OPO}_2\text{O}\sim$ e $\sim\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ são os grupos a que se referem as distribuições de carga de Mulliken, reportadas na tabela, em u.a.

Uma varredura no ângulo α_2 mostra que a energia eletrônica para este sistema (Figura 2) varia muito dependendo do meio (fase gasosa ou solução aquosa – aqui descrita através do modelo PCM). Entretanto após a otimização de todos os parâmetros geométricos (e incorporação das componentes térmicas e entrópicas), partindo-se das estruturas com energia mínima em cada fase, obtivemos duas estruturas estáveis em fase gasosa, e somente uma em solução (Tabela 2), recuperável partindo-se daquela mais estável em fase gasosa. Em todas as estruturas o caráter “zwitteriônico” é observado.

A etapa seguinte consistirá do estudo sistemático do crescimento dos segmentos hidrofóbicos que constituem os grupamentos ésteres presentes na molécula de fosfolídeo, fornecendo um modelo mais próximo do sistema real.

Conclusões

Com base em investigações anteriores³, um protótipo de membrana fosfolipídica tem sido desenvolvido. Apesar deste sistema, apresentar comportamento muito distinto dependendo da fase em que se encontre, é possível recuperar a estrutura mais estável em solução a partir de um estudo realizado em fase gasosa. Esta é uma informação importante para a etapa sucessiva deste trabalho.

Agradecimentos

Às agências CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro concedido a este trabalho.

¹ Herdeiro, R. S.; Pereira, M. D.; Panek, A. D. e Eleutherio, E. C. A. *Biochem. Biophys. Acta. G. Gen. Sub.* 2006,1760, 340.

² Soares, C. S. e da Silva, C. O. *Quim. Nova.* 2007 (submetido).

³ Landin, J. e Paschen, I. J. *Phys. Chem. A* 1997, 101, 2996.

ANÁLISE CONFORMACIONAL AB INITIO DA MALTOSE

Valter Paralovo^{1*} (IC), Clarissa O. da Silva² (PQ)

Departamento de Química - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rodovia BR-465 – km 47, Seropédica / RJ, Brasil - CEP 23890-000 Tel.: (21) 2682-2807
e-mail: vparalovo@ufrj.br^{1*}
clarissa-dq@ufrj.br²

Palavras Chave: *ab initio*, maltose, conformações, mapa conformacional

Introdução

Este trabalho busca a obtenção das conformações mais estáveis da molécula α -1,4-maltose, através de metodologia *ab initio*, por ser esta capaz de tratar eficientemente os efeitos que determinam suas conformações (efeitos anomérico e exo-anomérico, ligações hidrogênio e interações não-ligantes)¹. Os cálculos realizados baseiam-se numa varredura dos ângulos glicosídicos (ϕ, ψ) de 30 em 30°, o que nos remete a 144 estruturas para a molécula α -1,4-maltose. Com os valores dos ângulos e de suas respectivas energias são construídos mapas conformacionais a partir da interpolação deste conjunto de dados, que traduzem como varia a energia do sistema com a orientação rela

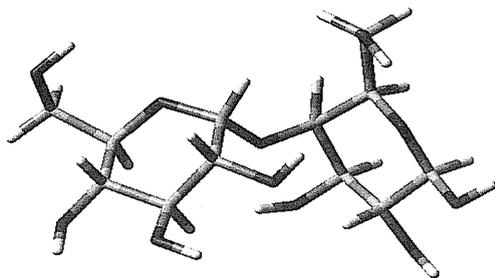


Figura 1. Molécula α -1,4-maltose.

Resultados e Discussão

Foram obtidas oito regiões de energia mínima a partir dos mapas conformacionais relaxados.

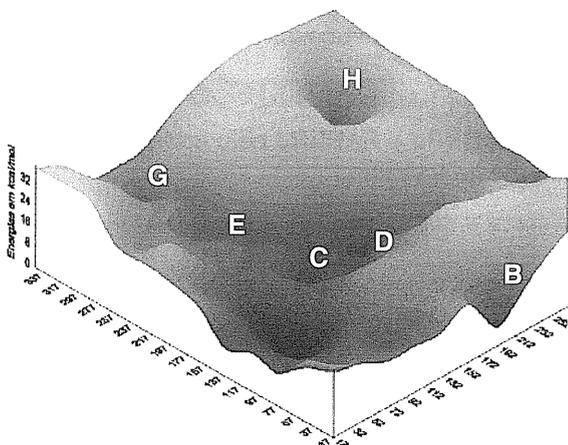


Figura 2. Mapa conformacional 3D relaxado $E=E(\phi, \psi)$ com as respectivas energias em kcal/mol.

Partindo das oito regiões de energia mínima foram obtidos valores médios para os ângulos diedros que nortearão a busca por conformeros estáveis. Estes valores vem reportados na Tabela 1.

Tabela 1. Ângulos diedros ϕ e ψ selecionados nas regiões de energia mínima.

	ϕ	ψ		ϕ	ψ
A	72°	115°	E	128°	227°
B	195°	17°	F	102°	47°
C	135°	167°	G	100°	317°
D	188°	167°	H	278°	285°

Conclusões

A primeira parte deste trabalho nos levou a oito regiões de energia mínima obtidas em otimizações no vácuo da molécula α -1,4-maltose em nível HF/6-31G (d, p), a partir das quais os conformeros mais estáveis em solução aquosa serão obtidos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, FAPERJ e CNPq pelo apoio financeiro a este trabalho.

¹ da Silva, C. O.; Nascimento, M. A. C. *Carbohydr. Res.* **2004**, 339, 113-122.

DFT METHOD AND POISSON-BOLTZMANN EQUATION APPLIED AS A HELPFUL TOOL TO CROSSED ALDOL REACTION OF HYDANTOIN DERIVATIVES AND AN ALIPHATIC ALDEHYDE

Elaine Rose Maia^(1*, PQ), Waleria Rodvalho^(2, PG), Inês Sabioni Resck^(2, PQ), Harry Pearson^(2, PQ)

^(1*) Laboratório de Estudos Estruturais Moleculares (LEEM), emaia@unb.br and ⁽²⁾ Laboratório de Síntese Orgânica, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, C.P. 4478, Brasília, CEP 70919-970 - DF- Brazil.

Key words: DFT, electrostatic potentials, hydantoin, crossed aldol condensation.

Introduction

A study based on the density functional theory (DFT), a *quantum* method was used to understand better the reactivity of some hydantoin derivatives. The crossed aldol condensation is used to condense moieties at the C₅ of hydantoin (**1**), resulting in an exocyclic double bond. It is currently accepted that the most acidic hydrogen at C₅ could induce an enolate ion.¹ To design a good candidate for a successful synthetic intermediate (**3**) and in order to throw light on this reactivity, the conformations and the partial atomic charge distributions of five different N₁ substituents (**2a-2e**) (Figure 1) were carefully investigated by theoretical calculations.

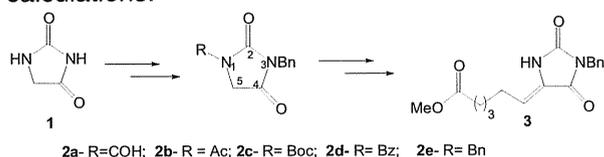


Figure 1: Hydantoin theoretical derivatives **2a-2e** to be condensed by crossed aldol condensations, under basic conditions, to yield the intermediate **3**.

The conformation space was searched by molecular mechanics and dynamics and the five most stable conformations were fully recalculated by DFT. The basis set used was DNP/GGA/PW91² available in the DMol³ program.³ Atomic charge distributions were analysed by Mulliken population analysis. The enhanced acidic nature of the C₅ hydrogen atoms was also verified by electrostatic potential contours computed in water, diethyl ether, THF and dioxane solvents, using their dielectric constants. Those calculations were carried out using the Poisson Boltzmann equation implemented in DelPhi program.^{3,4}

Results and Discussions

Essentially, the acyl groups substituted at nitrogen atom N₁ could be oriented toward C₅ or toward the ureidic C=O group. For all derivatives, this first orientation leads to the most stable conformers. Compared to native hydantoin, the dipole moment values for those conformers are quite similar [2.54D, 1, 1.96-2.41D, for **2a-2e**,

(Figure 2), instead of 2.93-3.51D for second most stable conformers].

With the substituents acyl (Ac, Boc, Bz) or benzyl, the electrostatic effect verified through the partial charge distribution over hydrogen atoms H₁₀ and H₁₁ shows a significant difference for derivative **2d** (0.077; 0.057, respectively), enough to induce the enolate ion. Electrostatic potential calculations also reveal that H₁₀ and H₁₁ in **2d** occupy a region that suggests again the greatest likelihood of reaction.

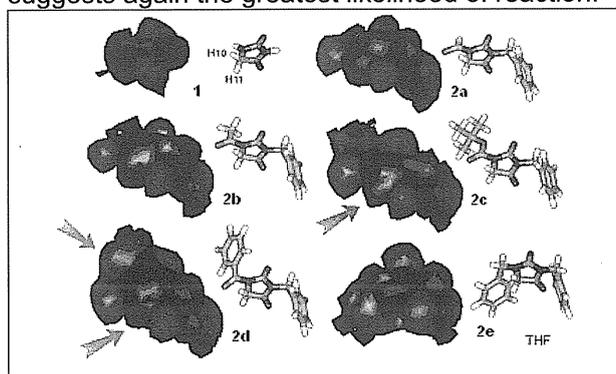


Figure 2: From upper left to right: the scheme shows the most stable conformers of theoretical derivatives (**2a-2e**) and their electrostatic contours calculated in THF solvent (+ = blue; - = red).

Conclusion

The characterization of the most stable conformers for the studied compounds and the partial charge variation over hydrogen atoms H₁₀ and H₁₁ has shown that the best hydantoin derivative to be synthesized should be the compound **2d**. This was done and a successful synthesis of **3** was achieved showing a pleasing complementarity between theory and experiment.

Acknowledgments

We are grateful to the Brazilian Agency CAPES, for funding part of this work.

- 1) Meusel, M.; Gütschow, M. *Org. Prep. & Proc. Int.* **2004**, 36, 391; b) Lopéz, C. A.; Trigo, G. G. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1985**, 38, 177.
- 2) a) Delley, B., *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 110, 329; b) Delley, B., *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 7756; c) Wang, Y., Perdew, J. P., *Phys. Rev.* **1991**, B 43, 8911.
- 3) InsightII/Analysis/Discover/DMol3/DelPhi programs, version 2000, Accelrys, 9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121-3752, USA.
- 4) Höning, B., Nicholls, A. *Science* **1995**, 268 (5214), 1144.

ESTUDO AB-INITIO DO PIROXICAM E DE SUA FOTO-REAÇÃO EM PRESENÇA DE OXIGÊNIO MOLECULAR SINGLETE

Kely Ferreira de Souza¹ (PQ)*, Rogério Custodio¹ (PQ)

* kelysouza@iqm.unicamp.br.

Palavras Chave: Piroxicam, DFT, QST2/QST3

Introdução

Piroxicam (PRX) é um fármaco com atividade anti-inflamatória, analgésica e antipiréptica¹ de uso muito difundido. Entretanto, reações de hipersensibilidade cutânea ao fármaco, após exposição do paciente à luz solar², continuam sendo observadas apesar de todos os estudos já realizados até os dias atuais.

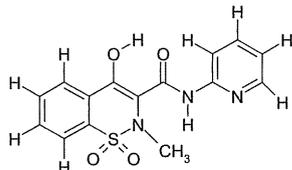


Figura 1. Estrutura do Piroxicam Enol

Nossos estudos anteriores apontaram para o PRX enol como o tautômero-chave na elucidação dos mecanismos de foto-sensibilidade. Assim, o presente trabalho estuda o PRX-enol em um nível mais refinado de teoria, bem como seu mecanismo de reação proposto na literatura³. Para tal, construiu-se a superfície de potencial do fármaco através do método DFT/B3LYP com a base cep-31g** e 5 primitivas d. Os mínimos foram re-otimizados com o DFT/B3LYP e o mesmo conjunto de bases e então utilizou-se o método QST2 a fim de encontrar os possíveis estados de transição entre as estruturas. Com este mesmo procedimento, e incluindo também o método QST3, estudou-se o mecanismo de reação entre o PRX e o oxigênio molecular singlete. Todos os cálculos foram realizados com o software Gaussian 2003w.

Resultados e Discussão

A superfície de potencial forneceu 4 regiões de mínima energia, denominadas de A a D. A estrutura mais estável é novamente a mais planar, em acordo com nossos estudos anteriores. A tabela 1 traz alguns resultados obtidos em QST2.

Tabela 1. Estudo da Superfície de Potencial- Energias das estruturas de partida e dos estados de transição obtidos em QST2.

Estrutura	Energia (kcal/mol)	Intervalo	Est. Transição (kcal/n
		QST2	
A	-123.161,03	A-B	-123.143,52
B	-123.145,01	A-C	-123.141,81
C	-123.150,28	B-D	-----
D	-123.143,36	C-D	-123.139,20

O mecanismo baseou-se nos intermediários (1,2, 3) e produtos (4 e 5) derivadas da aproximação entre o PRX e O₂¹.

Tabela 2: Estudo do Mecanismo³ - Energias das estruturas de partida e dos estados de transição obtidos em QST2 ou QST3

Estrutura	Energia (kcal/mol)	Intervalo	Est. Trans. (kcal/mol)
1	-143.101,81	1-2	-143.012,65
2	-143.140,48	2-3	-----
3	-143.137,82	3-4 e 5	-143.206,17
4 e 5 *	-143.231,75	1 - 2** - 3	-143.140,48
		2 - 3** - 4 e 5	-143.135,45

*N-metilsacarina e N-(2-piridil)-ácido oxâmico

**Estrutura de Transição de partida para os cálculos em QST3

Problemas de convergência impediram a obtenção de uma estrutura de transição entre B e D, bem como entre 2 e 3.

Tabela 3: Diferenças entre as energias da estrutura de partida e da estrutura de transição obtida.

Interv	ΔE (kcal/mol)	Intervalo	ΔE (kcal/mol)
A-B	17,51	1-2	89,16
A-C	19,22	3 - 4 e 5	-68,35
C-D	11,08	1 - 3	-38,67
		2 - 4 e 5	5,03

Conclusões

As grandes barreiras energéticas para os intervalos A-B, A-C, C-D e 2-3 indicam uma difícil interconversão para estas estruturas. Por outro lado, os dois casos em que o estado de transição possui energia mais baixa que a estrutura de partida, bem como a baixa barreira energética do último caso, indicam grande possibilidade da reação ocorrer através de combinação com oxigênio singlete.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, Fapesp

¹ Mihalic, M.; Hofman, H.; Kufinec, J.; Krile, B.; Capler, V.; Kajfez, F.; Blazevic, N. *In Anal. Prof. Drug Subs.*; Florey, K., Ed., Academic Press: New York, **1986**, 15, 509

² Kochevar, I. E.; Morrison, W. L.; Lamm, J. L.; McAuliffe, D. J.; Western A.; Hood A. F. *Arch. Dermatol.* **1986**, 122, 1283. ³ Lemp, E.; Zanocco, A. L.; Günther, G.; *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*; **2001**, 65, 165

THEORETICAL STUDY OF β -LACTAMASE INHIBITORS: CLAVULANIC ACID, TAZOBACTAM AND SULBACTAM.

*Ana Claudia G. Malpass¹(PQ), Edson Barbosa da Costa²(PG), Marlei B. Passotto¹(PQ), Carlos O. Hokka¹(PQ), Milan Trsic²(PQ). acgmalpass@yahoo.com.br

1- Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química

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

Palavras Chave: β -lactamase inhibitors, molecular orbital, charges

Introduction

β -lactam antibiotics, such as penicillins, cephalosporins and related antimicrobial agents are widely used against various bacterial infections. These compounds have in common a β -lactam ring fused to a five or six membered heterocyclic ring, forming a bicyclic molecule with a rigid V shape conformation.

The hydrolytic cleavage of the lactam bond of β -lactam antibiotics is a bacterial defense mechanism provided by β -lactamases enzymes. This reduces the efficiency of the β -lactam antibiotics. For this reason, combinations of a β -lactamase inhibitor with a broad spectrum antibiotic have been introduced into clinical use (eg. Clavulin[®] - clavulanate and amoxicillin).

At present, there are three β -lactamase inhibitors in clinical use: clavulanic acid, tazobactam and sulbactam¹ (Figure 1). Clavulanic acid is a secondary metabolite isolated from *Streptomyces clavuligerus* and both sulbactam and tazobactam are synthetic derivatives¹.

The main purpose of this work is to evaluate which theoretical properties may have significant correlation with the activity based on the mechanism of the reaction.

Results and Discussion

In this study we have employed semi empirical and *ab initio* methods to acquire knowledge about chemical and molecular properties. The AM1, HF and DFT methods were used to perform the calculations with clavulanic acid, tazobactam and sulbactam

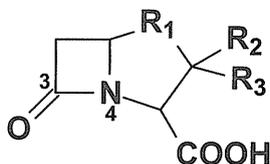


Figure 1: Basic structure of the molecules studied.

The mechanism of the reaction between the inhibitors and the β -lactamase enzyme involves a nucleophilic attack by an OH-serine of the enzyme on the carbonyl carbon of the β -lactam ring, followed

by the opening of the β -lactam ring. In the sequence, the inhibitors undergo β -elimination which opens the five membered ring to form an acyl enzyme complex which subsequently results in an irreversible inhibitor-enzyme complex².

Knowing the mechanism, we carried out electrostatic potential charge calculations. By this procedure we can note that the activity increases as the charge on the nitrogen 4 becomes more negative and as the charge on the carbon 3 becomes more positive. So, the charge on C3 and N4 atoms seems to be a descriptor for the β -lactamase inhibitor activity of the compounds.

Analyzing the frontier molecular orbitals of the compounds we could not find a correlation between the activity and this property. For this reason, following Silva *et al*³, we decided to analyze the frontier molecular orbital with the highest contribution on the carbonyl group C3. Using the criteria detailed by Silva *et al*³, which is based on the molecular orbital shape, location and composition; we verified that the FERMO (Frontier Effective for Reaction Molecular Orbital) of the unoccupied molecular orbitals presents a reasonable correlation with the observed activity and the mechanism of action.

Conclusions

From this study we can conclude that the charges on C3 and N4 atoms probably are important descriptors for activity. Moreover, we can also conclude that the molecular orbital structure in combination with the molecular orbital shape is appropriate to hint which molecular orbital command the reaction. In this case the contribution of the FERMO of the unoccupied molecular orbitals provides a reasonable correlation with the β -lactamase inhibitor activity of the compounds.

Acknowledgments

FAPESP (contract number 05/55079-4 and PD fellowship 06/59474-8)

CNPq

1- Buynak, J. D. *Biochemical Pharmacology*, 2006, 71, 930.

2- Yang, Y.; Rasmussen, B.A.; Shlaes, D.M. *Pharmacology & Therapeutics*, 1999, 83, 141.

3- Silva, R.R.; Ramalho, T.C.; Santos, J.M.; Figueroa-Villar, J.D. *J. Phys. Chem.* 2006, 110, 1031.

ANÁLISE TEÓRICO DE COMPOSTOS ANTIHISTAMÍNICOS H₃

Edson Barbosa da Costa*¹ (PG), Milan Trsic¹ (PQ)

edcosta@iqsc.usp.br

1-Grupo de Química Quântica, Instituto de Química de São Carlos-USP

Palavras Chave: Orbital Molecular, Antihistamínico H₃, Regressão Linear.

Introdução

O desenvolvimento de potentes antagonistas não imidazólicos do receptor H₃, pertencente à classe das G-proteínas, tem sido alvo de grande interesse da indústria farmacêutica. Esse fato se deve a ação dele como auto-receptor e regulador da síntese de histamina, controlador das quantidades de neurotransmissores no Sistema Nervoso Central (SNC). Devido esses efeitos, agonistas e antagonistas do receptor H₃ são utilizados no tratamento do mau de Parkinson e mau Alzheimer, insônia, distúrbios do sono e memória¹. O principal interesse deste trabalho consiste em avaliar qual parâmetro teórico apresenta correlação significativa com a atividade antihistamínica H₃, em termos do logaritmo negativo da constante de afinidade do ligante ao receptor (pKi), com o intuito de auxiliar no planejamento de novos e potentes antagonistas H₃.

Resultados e Discussão

Nesse trabalho foi utilizado para cálculos com os métodos Hartree-Fock (HF) e da Teoria do Funcional Densidade (DFT) um conjunto de 28 compostos antagonistas do receptor H₃ de estrutura base 4-fenoxipiperidina descrito na literatura², com uso da base 6-31G** para ambos os níveis de teoria. Foram selecionadas as seguintes propriedades teóricas: energias do último orbital molecular ocupado (HOMO) e do orbital molecular de fronteira efetivo para a reação (FERMO)³.

Segundo Da Silva³, os orbitais "FERMOs" são os orbitais moleculares que localizam a sua maior contribuição no átomo ou grupo de átomos onde a interação ou reação ocorre, sendo que eles podem ser escolhidos levando em consideração a sua forma e a composição. Nesse estudo os orbitais "FERMOs" para o grupo de moléculas variaram dos orbitais moleculares HOMO até HOMO₄.

As energias orbitais obtidas com os métodos HF e DFT foram correlacionadas com os valores experimentais de pKi pelo método de regressão linear. A determinação dos coeficientes (R²) e de outros parâmetros estatísticos foram analisados e comparados. Os resultados estatísticos dos modelos de regressão são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros da Regressão Linear para os Valores de pKi versus as Energias dos Orbitais Moleculares (MO)

Método	MO ^a	R ² ^b	s ^c	F ^d	F _{1,26} ^e
HF	HOMO	0.461	0.827	22.22	
HF	FERMO	0.843	0.446	139.47	
DFT	HOMO	0.635	0.681	45.19	
DFT	FERMO	0.864	0.415	165.80	

^a Orbital molecular. ^b Quadrado do coeficiente de correlação. ^c Desvio-padrão. ^d F de Fisher do modelo de regressão. ^e F de Fisher de referência (nível de confiança 99%)

Os resultados da correlação entre HOMO e pKi para ambos os métodos foram insatisfatórios e não mostraram correlação linear com os dados experimentais, visto que, o teste estatístico de Fisher, utilizado para avaliar os modelo de regressão, ficou abaixo do esperados para os dois métodos. Haja vista que, as regressões podem ser consideradas satisfatórias se possuírem valores de F de Fisher pelo menos dez vezes maiores que os valores do teste de Fisher. Em relação aos valores das energias dos orbitais "FERMOs" obtidas pelos dois métodos, HF e DFT, verificou-se um boa correlação linear com valores de pKi devido os valores de F serem superiores a dez vezes o valor mínimo, os desvios padrões serem próximos de zero e o valores de R² estarem mais próximos do valor um do que os mesmo parâmetros utilizando os orbitais HOMO.

Conclusões

O uso dos orbitais "FERMOs" na análise da correlação das energias dos orbitais dos 28 compostos e os valores das atividades pKi se mostraram de grande importância em situações onde os orbitais de fronteira HOMO não tiveram sucesso em descrever valores experimentais de atividades.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPESP Pelo apoio financeiro.

¹ Leurs, R.; Blandina, P.; Timmerman, H. *Trends in Pharmacological Sciences*. **1998**, *19*, 177.

² Dvorak, C. A. et al. *Journal of Medicinal Chemistry*. **2005**, *48*, 2229.

³ Da Silva, R. R.; Ramalho, T. C.; Santos, J. M.; Figueroa-Villar, J. D. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2006**, *110*, 1031.

QUALIDADE ESTRUTURAL DA ENZIMA MAO B OBTIDA PELO MÉTODO ONIOM

Edson Barbosa da Costa^{*1} (PG), Ranylson Marcello L. Savedra¹ (PG), Milan Trsic¹ (PQ)

edcosta@iqsc.usp.br

1-Grupo de Química Quântica, Instituto de Química de São Carlos-USP

Palavras Chave: MAO B, ONIOM, Ramachandran.

Introdução

Monoamina oxidase do tipo B (MAO B) é uma enzima localizada fora da membrana mitocondrial e é bem conhecida por ter como principal função a diaminação oxidativa de neurotransmissores e de compostos exógenos que apresentam grupo amina. Devido essa função, inibidores dessa enzima são utilizados clinicamente em tratamentos contra o mau de Parkinson e depressão¹. O objetivo do presente trabalho é verificar a se a estrutura da enzima MAO B calculada utilizando método de QM:MM apresenta relações de ângulos Psi e Phi válidas segundo a metodologia de Ramachandran .

Resultados e Discussão

O modelo da enzima MAO B complexada com o inibidor Rasagilina extraída do Banco de Dados de Proteínas PDB (1S2Q) foi utilizada com estrutura inicial para a sua posterior otimização com o método híbrido QM:MM ONIOM². O sitio ativo enzimático composto por dez monoácidos, quatro moléculas de água, juntamente com o inibidor e o cofator FAD da enzima foram tratados pelo método químico quântico AM1 e o restante da enzima foi incluído na parte de mecânica molecular usando o método universal UFF. A estrutura otimizada foi avaliada através dos valores dos ângulos diedros Psi e Phi correlacionados no gráfico de Ramachandran³. As estruturas cristalográfica e otimizada com o método ONIOM particionado da forma AM1:UFF e o gráfico de Ramachandran são mostrados, respectivamente, nas Figuras 1 e 2.

Figura 1. Monômero da enzima MAO B cristalográfico (A) e otimizada pelo método AM1:UFF (B).

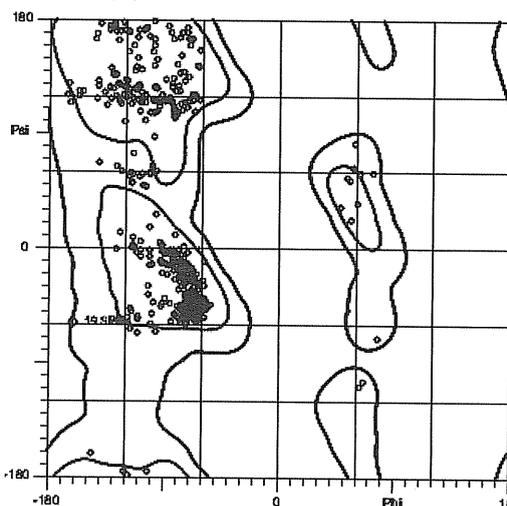


Figura 2. Gráfico de Ramachandran para enzima MAO B otimizada pelo método AM1:UFF.

A análise do gráfico de Ramachandran apresentado na Figura 2 mostra que a estrutura resultante da otimização apresenta boa qualidade, uma vez que 99,2% dos resíduos de aminoácidos modelados apresentam ângulos espacialmente possíveis.

Conclusões

A combinação do método semi-empírico AM1 juntamente com o de mecânica molecular UFF utilizada na otimização da enzima MAO B fornece ângulos diedros Psi e Phi permitidos segundo o gráfico de Ramachandran. Portanto, esse resultado indica que o uso dessa metodologia é válida para estudo de novos inibidores junto à enzima MAO B.

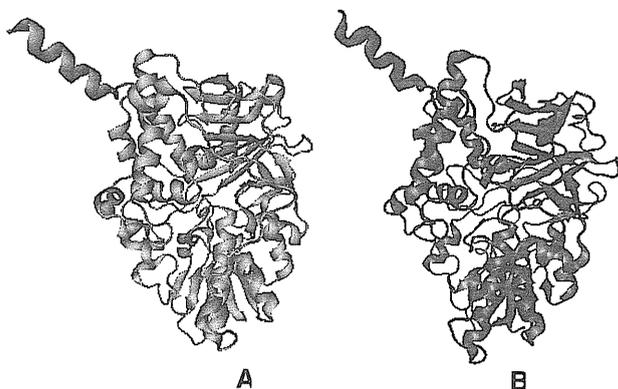
Agradecimentos



¹ Cesura, A. M.; Pletscher, A. *Prog. Drug Res.* **1992**, 38,171.

² Maseras, F; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **1995**,16,1170

³ Ramachandran, G.N.; Ramakrishnan, P.; Sasisekharan, V. *J of Molec. Biology*, **1963**, 7, 95.



ESTUDOS COMPUTACIONAIS DA RNA POLIMERASE DO *MYCOBACTERIUM TUBERCULOSIS* E MUTANTES D516V E H526L.

Daniela Josa¹ (IC)*, Thais C. S. Souza¹ (IC), Melissa S. Caetano¹ (PG), Teodorico de C. Ramalho¹ (PQ), Elaine F. F. da Cunha¹ (PQ). danielajosa@bol.com.br

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Bloco A, 37200-000 Lavras, MG¹.

Palavras Chave: modelagem comparativa, *Mycobacterium tuberculosis*, RNA polimerase.

Introdução

A tuberculose (TB) é uma infecção crônica, recentemente agravada pelo surgimento de cepas resistentes aos fármacos, em especial às rifamicinas (Rifs). Resistências às Rifs, provenientes de mutações, principalmente no gene *rpoB*, são descritas na literatura, alertando para a necessidade do desenvolvimento de inibidores mais eficazes¹. No intuito de contribuir para o projeto de novos análogos Rifs, este trabalho tem por objetivo propor a estrutura tridimensional da RNA polimerase do *Mycobacterium tuberculosis* (*mt*RNAP) por modelagem comparativa e analisar os fatores estruturais responsáveis pela resistência às Rifs, por ancoramento molecular de quatro análogos nas enzimas RNAP nativa e mutantes D516V e H526L.

Metodologia

A estrutura tridimensional do *mt*RNAP foi proposta por meio da modelagem comparativa, utilizando-se o servidor SWISS-MODEL² e o programa Swiss-PdbViewer². Utilizou-se como estrutura-molde a RNAP do *Thermus thermophilus* (*tt*RNAP) proveniente do PDB³ (código: 2A69) por apresentar maior grau de identidade com a estrutura primária da *mt*RNAP (50,5%). O modelo proposto foi validado através do programa PROCHECK⁴.

Substituições do resíduo Asp-516 por Val e His-526 por Leu foram realizadas para propor os modelos das enzimas mutantes.

Os ancoramentos da rifampicina (RIF), rifapentina (RPN), rifabutina (RFB) e KRM-1648 nas enzimas nativa e mutantes D516V e H526L foram realizados através do programa MVD 2007⁵.

Resultados e Discussão

A sobreposição das enzimas *tt*RNAP e *mt*RNAP apresentou um *rmsd* de 0,04Å. A estrutura da *mt*RNAP apresenta 36 fitas-β e 22 α-hélices (figura 1). O gráfico de Ramachandran apresentou 98,5% dos resíduos de aminoácidos da proteína modelada em regiões favoráveis.

Os estudos de ancoramento molecular possibilitaram analisar o espaço conformacional do sítio ativo e entender o modo como os 4 análogos Rifs interagem com a *mt*RNAP.

Todos os inibidores apresentam ligações hidrogênio com os resíduos Arg-248, Gln-513, Phe-514, Arg-529 e Ser-531, com exceção do RFB ancorado na enzima H526L, que não apresentou ligação hidrogênio com o resíduo Arg-529. Verificou-se uma ligação hidrogênio entre a RFB e o resíduo His-526 da enzima D516V, não encontrada nos outros inibidores.

De acordo com os dados obtidos no ancoramento (Tabela 1), obtivemos, com exceção do composto RFB, uma boa correlação entre os dados experimentais e teóricos.



Figura 1. Estrutura 3D da enzima *mt*RNAP.

Tabela 1. Valores de MICs (μg.ml⁻¹) e energia de interação intermolecular (kcal.mol⁻¹).

	MIC		Interação	
	D516V	H526L	D516V	H526L
RIF	32	16	-144,38	-148,49
RPN	32	16	-147,77	-145,20
RFB	0,5	8	-117,69	-115,14
KRM-1648	0,01	0,56	-160,25	-154,95

Os ancoramentos dos ligantes na enzima nativa apresentaram as mesmas tendências que as enzimas mutantes D516V e H526L.

Conclusões

A validação da estrutura tridimensional da *mt*RNAP apresentou-se satisfatória e as boas correlações entre os resultados teóricos e experimentais sugerem que este trabalho poderá ser usado para o planejamento de novos agentes anti-TB.

Agradecimentos

Ao DQI-UFLA e a FAPEMIG.

¹Williams, D. L.; Spring, L.; Collins, L. *et al. Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **1998**, *42*, 1853.

²Gues, N.; Peitsch, M.; Schwede, T. e Diemand, A. *Biochemical Society Transactions* **1996**, *24*, 271.

³Berman, H. M.; Westbrook, J.; Feng, Z.; Gilliland, G. *et al. Nucleic Acids Research* **2000**, *28*, 235.

⁴<http://biotech.ebi.ac.uk:8400/>

⁵<http://www.molegro.com>

RELAÇÃO ENTRE ATIVIDADE BIOLÓGICA DA ENZIMA MAO B E PARÂMETROS QUÍMICO-QUÂNTICOS DE ANFETAMINAS E DERIVADOS.

Maíra A. Carvalho (PG)^{1*}, Edson B. da Costa (PG)¹, Bernadete A. Roberto (IC)^{1,2}, Milan Trsic (PQ)¹

*email: mairacarvalho@gmail.com

1. Grupo de Química Quântica, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CEP 13560-970 São Carlos, SP.

2. Centro Universitário Central Paulista, São Carlos CEP 13562-190, SP.

Palavras Chave: Anfetaminas e derivados, MAO B, orbital molecular e atividade biológica.

Introdução

As anfetaminas são fármacos estimulantes do sistema nervoso central causadoras de euforia, sendo o grupo mais comum de psicoestimulantes. A anfetamina bloqueia a enzima Monoamino Oxidase (MAO, existente nas formas A e B) que cataliza a oxidação de neurotransmissores. Outros inibidores (reversíveis e irreversíveis) dessa enzima, assim como a anfetamina, são utilizados como antidepressivos, como, por exemplo, o metilendioxianfetamina (MDA), metilendioximetanfetamina (MDMA, *ecstasy*), 4-etiltioanfetamina (ETA) e D-deprenil e L-deprenil (Figura 1a-f). Tendo em vista o efeito desses fármacos, um estudo químico-quântico foi feito a fim de se determinar uma relação entre parâmetros quânticos e a atividade biológica dessas moléculas frente a enzima MAO B.

Resultados e Discussão

Inicialmente, determinou-se a geometria de equilíbrio das seis estruturas da Figura 1 através da otimização da geometria molecular com o método HF/6-31G(d,p) com o programa G03. Posteriormente, calculou-se os parâmetros químico-quânticos carga atômica (CHelpG), energia total, energia do orbital mais alto ocupado (HOMO), energia do orbital mais baixo desocupado (LUMO) e momento de dipolo. Desta forma foi possível estabelecer uma relação entre esses parâmetros calculados e a atividade biológica dessas moléculas¹ disponível na literatura. Entretanto, nem todos esses parâmetros apresentaram uma relação direta com atividade biológica. Observou-se que um aumento nas energias do HOMO, do LUMO e nas cargas atômicas dos carbono assimétrico e do nitrogênio levam a um aumento na potência da molécula. Já o momento de dipolo sugere que quanto mais polar for a molécula, menos potente ela será. Em uma segunda etapa, a fim de se entender melhor a diferença nas atividades biológicas desse grupo de moléculas, analisou-se os orbitais moleculares (OM) responsável pela reação com o FAD no sítio ativo da enzima MAO B, chamado HOMO efetivo², onde as moléculas mais ativas apresentam a

mesma fase do LUMO do FAD e, as inativas, possuem fases diferentes.

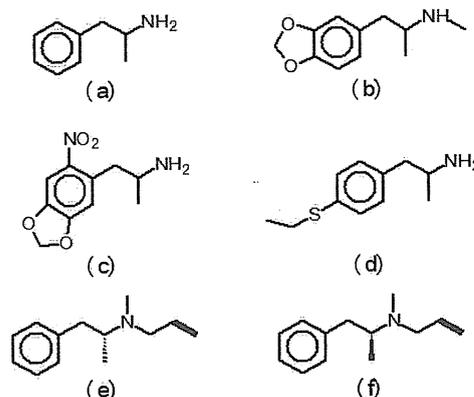


Figura 1: Estrutura das moléculas (a) anfetamina (b) MDMA (c) 2NO₂-4,5-MDA (d) ETA (e) D-deprenil e (f) L-deprenil.

Conclusões

Pode-se concluir que há uma relação entre a atividade biológica dessas moléculas e os parâmetros químico-quânticos calculados, no qual as moléculas mais potentes apresentam valores baixos de momento de dipolo e valores altos para as cargas do carbono assimétrico e do nitrogênio e para as energias do HOMO e do LUMO. A análise dos OM sugere que a diferença na potência dessas moléculas é dada pela fase do orbital do HOMO efetivo do ligante e LUMO da molécula FAD no sítio de reação da enzima MAO B onde, para as moléculas inativas a fase desses orbitais são diferentes e para as ativas as fases desses orbitais são mesma.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP

¹Scorza, M. C.; Carrau, C.; Silverira, R.; Zapata-Torres, G.; Cassels, B. K.; Reyes-Parada, M. *Biochem. Pharmacol.* **1997**, *54*, 1361.

²Da Silva, R.R.; Ramalho, T.C.; Santos, J.M.; Figueroa-Villar, J.D. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*,

ESTUDO TEÓRICO DA OZONÓLISE EM FASE GASOSA DO GERANIOL-*TRANS* E PRODUTOS 6-METIL-5-HEPTEN-2-ONA E 6-HIDROXI-4-METIL-4-HEXENAL

Tadeu Leonardo Soares e Silva^{*1} (PG), Edilson Clemente da Silva¹ (PQ) e Graciela Arbilla¹ (PQ)
e-mail: Tajo33@hotmail.com

¹Departamento de Físico-Química, Instituto de Química da UFRJ

Palavras Chave: Geraniol-*trans*, ozonólises, estudo teórico e TST.

Introdução

As reações atmosféricas dos COV de origem biogênica têm tido enorme atenção devido à sua contribuição na formação de diversos compostos de grande importância, tais como: compostos carbonílicos, radicais livres, ácidos carboxílicos e aerossóis secundários, provenientes principalmente da oxidação de monoterpenóides¹.

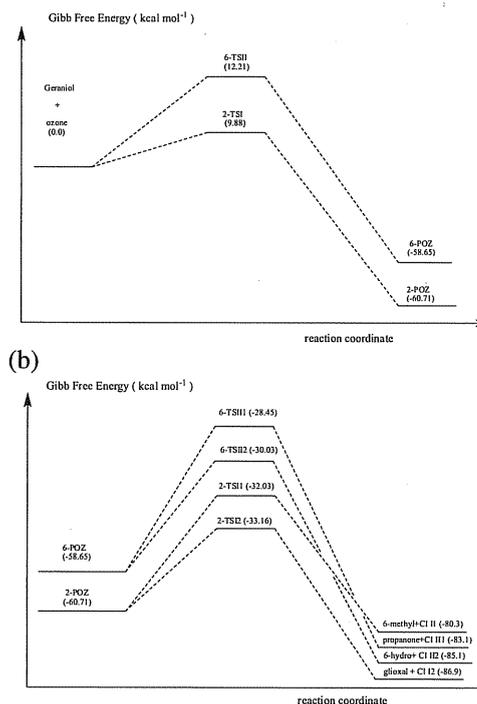
O geraniol é um monoterpenóide encontrado em óleos essenciais de várias plantas típicas no território brasileiro e pode estar presente na atmosfera, assim como os seus produtos 6-metil-5-hepten-2-ona e 6-hidroxi-4-metil-4-hexenal^{2,3,4}.

A reação de ozonólise do geraniol-*trans* e de seus produtos tem sido investigada experimentalmente, dada ao seu interesse em química atmosférica. Em particular, os resultados obtidos por Andrade e colaboradores³ e Grosjean et al.² indicam a formação de vários produtos, devido à quebra de ligações em pontos distintos da molécula. Mecanismos foram propostos para tentar explicar os resultados obtidos experimentalmente. Neste trabalho, modelaram-se os canais do tipo carbonila primária da ozonólise do geraniol-*trans* e de seus produtos.

Resultados e Discussão

As ozonólises do geraniol-*trans* e de seus produtos envolvem um grande número de reações e espécies. Portanto foram identificadas e caracterizadas as geometrias de cada um dos pontos estacionários existentes nas etapas elementares de cada um dos canais reacionais que foram estudados, conectando-os pela IRC (*Intrinsic reaction coordinate*). Foram utilizados os seguintes funcionais: B3LYP/6-31G**, MPW1K/cc-pVDZ e BH&HLYP/cc-pVDZ. Posteriormente foram calculados os coeficientes de velocidade para cada uma das etapas elementares usando as geometrias que foram reotimizadas em BH&HLYP/cc-pVDZ.

O perfil da energia livre de Gibbs de reação, está ilustrado na Fig 1 para os dois canais de decomposição do geraniol-*trans*.



Figuras 1. (a) Energia livre de Gibbs para a ozonólise do geraniol-*trans*. (b) clivagem dos ozonídeos primários.

Usando os valores de energia livre de ativação foram calculados os coeficientes de velocidade a 298K na aproximação do limite de alta pressão. Os valores calculados (em unidades $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$) são $5,96 \cdot 10^{-16}$, $1,22 \cdot 10^{-18}$ e $6,63 \cdot 10^{-18}$ para o geraniol-*trans*, 6-hidroxi-4-metil-4-hexenal e 6-metil-5-hepten-2-ona respectivamente. Os valores experimentais, nas mesmas unidades, são (4,1 a $9,3 \cdot 10^{-16}$), $1,5 \cdot 10^{-18}$ e $6,98 \cdot 10^{-18}$, respectivamente^{2,3,4}.

Conclusões

Foram modelados todos os canais do tipo carbonila primária para as ozonólises estudadas. Os resultados confirmam e esclarecem os mecanismos propostos previamente. Os coeficientes de velocidade calculados estão em bom acordo com os dados experimentais.

Agradecimentos

A CAPES pela bolsa de doutorado, ao CNPq e FAPERJ.

¹ Atkinson, J. & Arey, J. Atmos. Environ. **2003**, 37 supl., S197.

² Grosjean, E.; Grosjean, D.; Seinfeld, J.H., Int. J.Chem.Kinet. **1996**, 28, 373-382.

³ Nunes, F.M.N.; Veloso, M.C.C.; Pereira, P.A.P and J.B.de Andrade Atmos. Environ. **2005**, 39, 7715. ⁴ Crystal D.F; Ham, J.E.; Wells, J.R Atmos. Environ. **2007**, 41, 1188-1199.

THE NUCLEAR ELECTRIC QUADRUPOLE MOMENT OF LUTETIUM FROM THE MOLECULAR METHOD

Roberto L. A. Haiduke (PQ),^{1,*} Albérico B. F. da Silva (PQ),² Lucas Visscher (PQ)³

haiduke@quimica.ufpr.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990, Curitiba, PR, Brazil.

² Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970, São Carlos, SP, Brazil.

³ Department of Theoretical Chemistry, Faculty of Sciences, Vrije Universiteit Amsterdam, De Boelelaan 1083 HV Amsterdam, Netherlands.

Keywords: Lutetium, Nuclear Quadrupole Moments, Electric Field Gradients, Diatomic Molecules.

Introduction

The electric nuclear quadrupole moment (NQM), $Q(X)$, of a nucleus X can be obtained from experimental nuclear quadrupole coupling constants (NQCCs), determined by microwave spectroscopy, if the electric field gradients (EFGs) at the nucleus of interest are known. With the advent of precise electronic structure methods to calculate EFGs, this so-called "molecular method" has become a valuable source of precise values of NQMs.¹ For Lutetium it is possible to use the NQCCs in LuF and LuCl that were measured recently by Cooke *et al.*²

In this work, we employ the molecular method to obtain the NQMs of the two main isotopes of Lutetium. We consider the DC Hamiltonian, use the relativistic adapted Gaussian basis sets (RAGBSs)³ for the Lutetium atom, and treat electron correlation within the Coupled Cluster formalism. Additional corrections were included to account for higher order relativistic and core correlation effects, respectively: 1) Gaunt contributions at the Hartree-Fock (DCG-HF) level; and 2) Larger active space contributions evaluated at the Moller-Plesset second-order (DC-MP2) level.

Results and discussion

The resulting NQMs for ¹⁷⁵Lu are presented in Table 1. One can see in this table that all the average NQM values obtained from EFGs calculated by means of correlated methods are in the range from 3295 to 3865 mbarn. Table 1 shows that the density functional methods present the largest mean absolute deviations (MADs), indicating that the functionals do not capture all the particularities of both molecules. This error renders DFT inapplicable for the "direct" method of evaluating the Lutetium NQM as this method demands a high absolute accuracy. In the correlated results, we furthermore see triple substitutions are required to obtain smaller MADs in the CC formalism.

Table 1. NQM for ¹⁷⁵Lu (in mbarn) obtained with the EFGs and NQCCs for the LuF and LuCl molecules.

Method	LuF	LuCl	Average	MAD
DC-HF	2844	2788	2816	27.7
DCG-HF	2859	2801	2830	29.2
DC-B3LYP	3527	3623	3575	48.2
DC-BPW91	3800	3930	3865	65.3
DC-MP2	3580	3574	3577	3.1
DC-CCSD	3301	3289	3295	6.4
DC-CCSD(T)	3421	3416	3418	2.6
DC-CCSD-T	3417	3412	3415	2.4

Conclusions

Our recommended value for the NQM of ¹⁷⁵Lu, 3415(34) mbarn, can be compared with data available in the literature, 3490(20) mbarn, from the muonic method.^{1,4} Both values lie outside each other error bars and, given the proven reliability of the Coupled Cluster molecular approach, we believe that our result indicates that the currently adopted standard value should be revised. Additionally, we also compute the NQM of ¹⁷⁶Lu based on the available NQCCs² as 4818(48) mbarn.

Acknowledgments

R.L.A.H. and A.B.F.S. acknowledge Dr. Roy Edward Bruns for computational resources and also FAPESP for financial support. Support from NCF for computational resources is also gratefully acknowledged.

¹ Pyykkö, P. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 1617.

² Cooke, S.A.; Krumrey, C. and Gerry, M.C.L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2570.

³ Haiduke, R.L.A. and da Silva, A.B.F. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1970.⁴ Raghavan, P. *At. Data Nucl. Data Tables* **1989**, *42*, 189.

A RELATIVISTIC COUPLED CLUSTER STUDY OF THE XeF₂ MOLECULAR PROPERTIES

Roberto L. A. Haiduke (PQ),^{1,*} Harley de P. Martins Filho (PQ),¹ Albérico B. F. da Silva (PQ)²

haiduke@quimica.ufpr.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-990, Curitiba, PR, Brazil;

² Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970, São Carlos, SP, Brazil.

Keywords: xenon fluorides, noble gas compounds, relativistic effects, four-component methods, anharmonicity. good. The same is observed for the anharmonic constants not shown here. Finally, the heat of formation of XeF₂ is -20.5 kcal mol⁻¹ (DC-CCSD-T).

Introduction

The discovery of the first noble gas compound in 1962 by Bartlett¹ led to the development of new ideas on the understanding of chemical bonds even forging the term "noble gas chemistry". That was mainly caused because of the inertness attributed to noble gas elements, which was questioned by Pauling in 1933 by his proposition that fluorides of Kr and Xe could exist.² Today, novel compounds containing these atoms are frequently discovered while others are suggested based on quantum chemistry studies. In this work we intend to investigate the relativistic effects on molecular properties of XeF₂ by using the four-component formalism with the Dirac-Coulomb (DC) Hamiltonian and relativistic adapted Gaussian basis sets (RAGBSs).³ For comparison, calculations are also done at the non-relativistic (NR) level. The electronic correlation is treated by means of the Coupled Cluster Theory, CCSD(T) and CCSD-T. Vibrational frequencies and anharmonic constants are also determined in the relativistic formalism with calculations on distorted molecular geometries.

Results and Discussion

The equilibrium bond lengths (r_e) are presented in Table 1. As noticed, the relativistic effects on r_e of XeF₂ are responsible for an increase of approximately 0.01 Å. The electronic correlation contribution is much more important, resulting in an increase roughly five times larger, 0.051 Å, in the best level (DC-CCSD-T). Again, the electronic correlation contribution for equilibrium dissociation energies (D_e) in Table 1 is much larger than the relativistic one. Electronic correlation leads to an increase of 3.2 eV for D_e while the relativistic effect is responsible for a decrease of only 0.1 eV. The NR-HF and DC-HF results even predict a negative D_e for XeF₂. The relativistic effect also causes a decrease of 0.2 eV in the ionization energy and increases the electron affinity by 0.1 eV. The harmonic vibrational frequencies (ω_e) are shown in Table 2. The agreement between the values calculated here and the experimental data is quite

Table 1. Equilibrium bond lengths (r_e), dissociation energies (D_e), ionization potentials (I_1), and electron affinities (E_A) obtained for XeF₂.

Method	r_e (Å)	D_e (eV)	I_1 (eV)	E_A (eV)
NR-HF	1.931	-0.74		
NR-CCSD	1.968	2.31		
NR-CCSD(T)	1.980	2.47		
NR-CCSD-T	1.984	2.46	12.68	0.23
DC-HF	1.940	-0.84		
DC-CCSD	1.976	2.23		
DC-CCSD(T)	1.990	2.39		
DC-CCSD-T	1.991	2.39	12.45	0.33
Experimental ^{4,6}	1.979	2.78	12.4	

Table 2. Harmonic vibrational frequencies for XeF₂.

	DC-CCSD(T)	DC-CCSD-T	Exp. ⁷
ω_1 (cm ⁻¹)	563.5	562.3	566.1
ω_2 (cm ⁻¹)	520.2	518.7	526.0
ω_3 (cm ⁻¹)	205.1	204.8	214.2

Conclusions

The correlation-relativity interaction seems to be negligible for XeF₂ and the properties of this system are mainly given by electronic correlation.

Acknowledgments

CENAPAD/SP for computational resources.

¹ Bartlett, N. *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.

² Pauling, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 1895.

³ Haiduke, R.L.A. and da Silva, A.B.F. *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 71.

⁴ Pepkin, V.I.; Lebedev, Y.A.; Apin, A.Y. *Zh. Fiz. Khim.* **1963**, 43, 1564.

⁵ Reichmann, S. and Schreiner, F. *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 2355.

⁶ Nielsen, U. and Schwarz, W.H.E. *Chem. Phys.* **1976**, 13, 195.

⁷ Burger, H. *et al. J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 1.

3. STUDY OF ELECTRONIC STRUCTURE OF POLY(TRANS-1, 2-DI(2-THIENYL)-1,3-BUTADIENE) AND OPTICAL TRANSITIONS IN OLIGOMERS

Nei Marçal¹ (PG), Bernardo Laks¹ (PQ).

Instituto de Física; Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

corresponding author: marcal@ifi.unicamp.br ; Fax: +55 19 3788 5376

Palavras chaves: Oligômeros, Estrutura Eletrônica, Espectro de Absorção Óptica.

Introdução

Este trabalho determinou teoricamente a estrutura eletrônica do *Poly(trans-1,4-di(2-thienyl)-1,3-butadiene)* (PTB) e as propriedades ópticas dos oligômeros neutros e dopados.

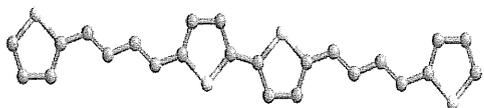


Figura 1. Representação esquemática da estrutura molecular do PTB.

Resultados e Discussão

A otimização geométrica foi produzida com cálculos semiempíricos usando modelo AM1 (Austin Method 1). A estrutura de bandas de orbitais π foi obtida usando um Hamiltoniano *tight-binding*. A densidade de estados (DOS) foi calculada através da técnica da contagem de fatores negativos (NFC)[1].

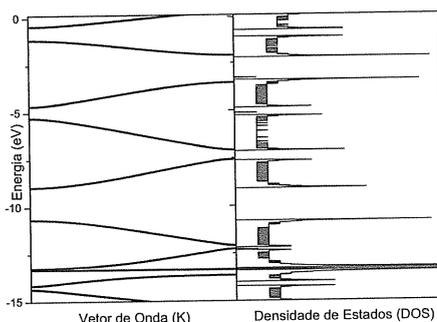


Figura 2. Apresentamos no lado direito a estrutura de banda de orbitais π e no lado esquerdo a densidade de estados (DOS), ambos para o PTB neutro.

A distribuição de carga na cadeia também foi analisada. Foi calculada a energia das transições e a força do oscilador para oligômeros neutros e carregados, desta forma o espectro de UV-vis foi apresentado. Este cálculo

foi feito usando INDO (*intermediate neglect of differential overlap Hamiltonian*) em combinação com a técnica CI (*configuration-interaction*) de maneira a incluir efeitos de correlação.

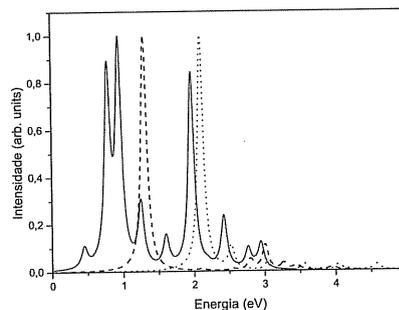


Figura 3. Simulação do espectro de absorção UV-vis para o hexa(PTB) no estado neutro (linha pontilhada), simplesmente oxidado (linha sólida), e duplamente oxidado (linha tracejada).

Conclusões

A estrutura eletrônica do PTB mostrou que o *gap* da DOS é igual 1.73 eV. Para uma longa cadeia neutra, a absorção HOMO LUMO foi estimada em 2.02 eV, ambos resultados estão de bom acordo com valor experimental de 1.9 eV.

Os resultados mostram uma dependência que varia inversamente entre a energia de transição óptica e o tamanho do oligômero.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências CNPq, CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro.

[1] Dean, P. Phys. Soc. (London) 1959, 73, 413; Ladik, J.; Seel, M.; Otto, P.; Bakhshi, A. K. Chem. Phys. 1986, 108, 2003.

ESTUDO TEÓRICO DA INIBIÇÃO DA ACETILCOLINESTERASE POR POLICETÍDEOS DA ESPONJA MARINHA *PLAKORTIS ANGULOSPICULATOS*

Suzana V. da Silva¹*(PG), Clarissa O. da Silva¹(PQ), Carlos M. R. Sant'Anna¹(PQ)

¹Departamento de Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR-465, Km 47, Seropédica, Rio de Janeiro CEP 23.890.000, Brasil. *e-mail: suzanarural@ufrj.br.

Palavras Chave: acetilcolinesterase, Mal de Alzheimer, acetilcolina, inibição enzimática.

Introdução

O Mal de Alzheimer é uma doença neurodegenerativa causada por um déficit de diversos neurotransmissores sendo o principal a acetilcolina (ACh). Uma abordagem possível para o tratamento dessa doença seria a restauração da função colinérgica, afetada pela redução na produção da ACh. A utilização de inibidores da enzima acetilcolinesterase (AChE), responsável pela hidrólise da ACh, é uma estratégia utilizada.¹

Estudos com policetídeos² extraídos de esponjas marinhas mostraram que essas substâncias são promissoras inibidores da AChE. Portanto através de estudo de policetídeos no sítio ativo da enzima, objetivou-se investigar as mudanças conformacionais e energéticas provenientes da interação policetídeos-AChE supondo que esta interação seja competitiva com aquela estabelecida com a ACh, e leve portanto a uma diminuição da atividade enzimática sobre este último substrato.

Resultados e Discussão

O estudo baseou-se em três compostos da família de policetídeos. Conforme figura reportada abaixo:

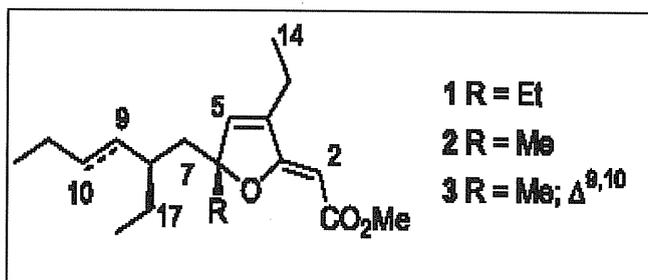


Figura1. Moléculas de policetídeos, Δ representa uma ligação dupla entre os átomos 9 e 10.

Consideraram-se dois estados para os aminoácidos Ser200 e His440 da tríade catalítica: ambos neutros (estado 1) e com o átomo de H do grupo hidroxila da Ser200 transferido para o N da His440 (estado 2).

O modelo enzimático utilizado como referência para este trabalho foi construído a partir da estrutura cristalográfica da enzima de *Torpedo californica* com o inibidor m-(N,N,N-trimetilamônio)-2,2,2-

trifluoroacetofenona (TMTFA), de código 1AMN no banco de dados Protein Data Bank (PDB). Foram considerados no modelo do sítio ativo desta enzima aqueles aminoácidos que se encontravam em um raio de 4,5 Å do inibidor, através do programa RasMol 2.7.2.1.1. Moléculas de água também foram consideradas, baseando-se em sua proximidade com os aminoácidos selecionados. O inibidor TMTFA foi eliminado e os átomos pertencentes às ligações peptídicas foram fixados e minimizados por cálculos de MM (campo de força MMFF) no programa PC Spartan Pro. Foram feitos em seguida cálculos com o método semi-empírico, através do programa Mopac6.0 utilizando o hamiltoniano PM3.

Tabela 1. Valores de entalpia de interação (kcal/mol) para os complexos formados pelas moléculas de policetídeos e a enzima no estado 1 e no estado 2.

ESTRUTURAS	Estado 1	Estado 2
Policetídeo 1	-16,66	-16,50
Policetídeo 2	-12,81	-15,76
Policetídeo 3	-14,97	-16,29

Conclusões

O modelo apresentado descreve como favorável a interação policetídeos-AChE independentemente do sítio ativo encontrar-se no estado 1 ou 2, como mostram os valores de entalpia de interação encontrados em ambos os casos. Encontram-se em fase de obtenção os valores referentes à energia do complexo ACh-AChE afim de determinar se a interação policetídeos-AChE é de fato competitiva com a estabelecida entre a ACh-AChE, pelo menos do ponto de vista energético.

Agradecimentos

Agradecemos a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e aos órgãos de fomento CAPES, CnPQ, FAPERJ.

¹ Goedert, M.; Spillantini, M. G., *Science*. 2006, 314, 777.

² Epifânio, R. A.; Pinheiro, L. S.; Alves, N. C., *J. Braz. Chem. Soc.*, 2005, 16, 1367.

CARACTERIZAÇÃO TEÓRICA DO DÍMERO HOCl-H₂O

Yuri Alexandre Aoto* (IC), Fernando Rei Ornellas (PQ)

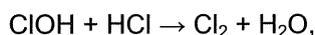
*e-mail: yuri_alexandre@hotmail.com

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 26077, São Paulo, SP, 05513-970, Brasil

Palavras Chave: Ácido hipocloroso, *ab initio*, ozônio.

Introdução

Dada a importância do composto HOCl em reações atmosféricas, em especial na depleção do ozônio¹, e a influência de cristais de gelo na cinética de tais reações², como:



foram efetuados cálculos *ab initio* do dímero HOCl-H₂O, caracterizando sua geometria, espectro vibracional e energias relativas, nos níveis de cálculo MP2 e CCSD(T), com as bases atômicas 6-31G, 6-311G(d,p), 6-311++G(d,p) e aug-cc-pVnZ (n = D, T). A possibilidade de erros de superposição de base foi examinada através de cálculos com correção *counterpoise*.

Resultados e Discussão

Foram caracterizadas as estruturas de dois conformêros do complexo HOCl-H₂O, denominadas estruturas *syn* e *anti*, nas quais ocorre a formação de uma ligação de hidrogênio entre o hidrogênio do HOCl e o oxigênio da água.

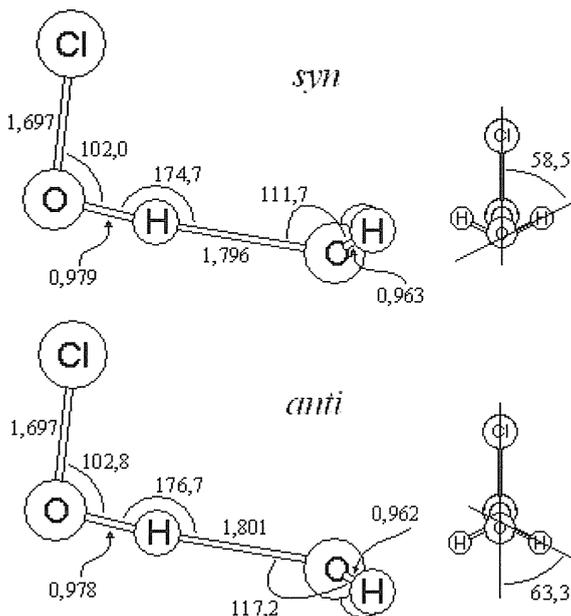


Figura 1. Estrutura dos conformêros *syn* e *anti*; distâncias em Ångström e ângulos em graus, obtidos com CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

Nota-se uma variação dos parâmetros geométricos e das frequências vibracionais devido à dimerização, das quais destacam-se a diminuição e aumento das frequências associadas ao estiramento OH e dobramento de ângulo do HOCl, respectivamente, para os dois conformêros.

Quanto aos aspectos energéticos, o conformêro *syn* é levemente mais estável que o *anti* (cerca de 0.4 kcal/mol), em todos os níveis de cálculo. A análise da estabilidade relativa dos conformêros mostra claramente a diminuição desta com o aumento da base, deixando claro efeitos de superposição de base, como ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1. Comparação das energias relativas (diferença entre a energia do conformêro e a soma das energias dos monômeros), em kcal/mol, com e sem correção dos efeitos de superposição de base.

	Sem correção <i>counterpoise</i>	Com correção <i>counterpoise</i>
<i>syn</i>		
MP2/6-31G(d)	-8,34	-6,83
MP2/6-311G(d,p)	-8,08	-5,31
MP2/6-311++G(d,p)	-6,51	-5,67
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ	-6,06	-4,74
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ *	-6,05	-5,37
<i>anti</i>		
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ	-5,83	-4,55
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ *	-5,81	-4,72

* Levando em consideração ZPE calculada por CCSD(T)/aug-cc-pVDZ.

Conclusões

Destacamos a formação de dímeros (HOCl-H₂O) relativamente estáveis e a redução substancial da energia de ligação desse dímero através da correção *counterpoise*, mesmo para o caso da base mais extensa.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro.

¹ McElroy, M. B., Salawitch, Wofsy, S. C. e Logan, J. A. *Nature* **1986**, 321, 759.

² Abbatt, J. P. D. e Molina, M. J. *Geophys. Res. Lett.* **1992** 19, 461.

QUANTUM CHEMICAL STUDY ON PROPERTIES OF OLIGOFLOURENES

Melissa Fabíola Siqueira Pinto* (PG), Milan Trsic (PQ)

Grupo de Química Quântica, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CEP 13560-970 São Carlos-SP, Brasil. E-mail: melissa@iqsc.usp.br

Keywords: Oligofluorenes, Quantum chemical methods, UV spectra

Introduction

Conjugated oligomers and polymers have attracted many experimental and theoretical efforts to understand their peculiar luminescence. These researches are mainly interested in applications of these materials as optoelectronic devices [1-3]. Furthermore, the optical and electrical properties of conjugated materials are known to be strongly dependent on their structural and electronic behavior.

Our research consists to correlate the molecular conformations and the increase of the number of monomer units of fluorene and derivatives with their structural, electronic and optical properties. In order to evaluate these properties we have used quantum chemical methods at several levels of theory (Semiempirical ZINDO/S-CI and others, *ab initio* Hartree-Fock and Density Functional Theory).

Results and Discussion

Quantum chemical calculations regarding some oligomers of fluorene (Figure 1) and two derivatives were performed using semiempirical, *ab initio* HF and DFT methods. We combined HF and DFT methods with several basis sets and some exchange-correlation functionals, with the aim to perform a methodological evaluation of the dimers properties. Afterwards, we have analyzed the evolution of some structural and electronic properties with the gradual inclusion of the monomers (*n*) in oligomers on study.

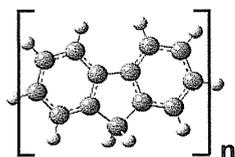


Figure 1. Structural representation of the fluorene monomer, *n* is the number of units inserted in the oligomers.

Our results indicate that the absorption spectra calculated using ZINDO/S-CI provide fastest and better results than TD-DFT and TD-HF methods, in comparison with the experimental results [4]. These results were obtained from the fully optimized structures, using several levels of theory.

Moreover, we observed that the changes in the dihedral angles between the monomeric rings affect directly and significantly the electronic properties, mainly the UV spectra, calculated in vacuum.

Conclusion

We observed there is a limit to the bathochromic shift of the oligomers main band ($\pi \rightarrow \pi^*$). This behavior is in agreement with the experimental data reported in the literature [4].

Our results also indicate that the oligomer approach is feasible to predict the behavior of some properties of the fluorene and derivatives related polymers. In addition, this information would be helpful for the improvement of their potentialities as also for the development of novel molecules.

Acknowledgment

The authors are grateful for the financial support from FAPESP, CNPq and CAPES.

¹ J. Jo, C. Chi, S. Höger, G. Wegner, D. Y. Yoon, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2681.

² K. T. Wong, Y. Y. Chien, R. T. Chen, C. F. Wang, Y. T. Lin, H. H. Chiang, P. Y. Hsieh, C. C. Wu, C. H. Chou, Y. O. Su, G. H. Lee, S. M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11576.

³ J. Lee, Y. J. Jung, S. K. Lee, J. I. Lee, H. J. Cho, H. K. Shim, *J. Polym. Sci. Part A*, **2005**, 43, 1845.

⁴ Lee, S. H.; Tsutsui, T., *Thin Solid Films*, **2000**, 363, 76.

ESTUDO TEÓRICO DE CROMÓFOROS NATURAIS E SINTÉTICOS DA BACTERIORODOPSINA UTILIZANDO O MÉTODO DE QM/MM

Ranylson Marcello L. Savedra^{1*} (PG), Melissa Fabíola S. Pinto¹ (PG) e Milan Trsic¹ (PQ)

¹Grupo de Química Quântica, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CEP 13560-970 São Carlos-SP, Brasil. E-mail: marcello@iqsc.usp.br

Palavras Chave: QM/MM, bacteriorodopsina, retinais sintéticos, TD-HF, TD-DFT

Introdução

A fotoisomerização do retinal é o evento primário responsável por vários processos que ocorrem em alguns sistemas biológicos, tais como a conversão de energia luminosa em energia química em *H. salinarum* e também para a transdução visual em mamíferos. Além disso, outro destacado interesse nos retinais está associado à fabricação e desenvolvimento de dispositivos moleculares eletrônicos de alta eficiência utilizando-se membranas que contenham bacteriorodopsinas (bRs).

O desenvolvimento de dispositivos ópticos e eletrônicos com maior capacidade de armazenamento de informação tem motivado pesquisas experimentais e teóricas em busca de novos retinais. Com esse propósito, métodos de química teórica têm se destacado como uma importante ferramenta de análise.

Investigações teóricas mostram a importância das propriedades eletrônicas e estruturais (tanto no estado fundamental como nos excitados)^{1,2} para a compreensão do fenômeno da fotoisomerização. Além de possibilitarem estimar estas propriedades para retinais sintéticos.³

Resultados e Discussão

Neste trabalho foram analisadas as bRs nativa e modificada pela substituição do retinal por um retinal sintético, **Figura 1**, utilizando os métodos de QM/MM (HF/6-31G(d,p):UFF e B3LYP/6-31G(d,p):UFF).

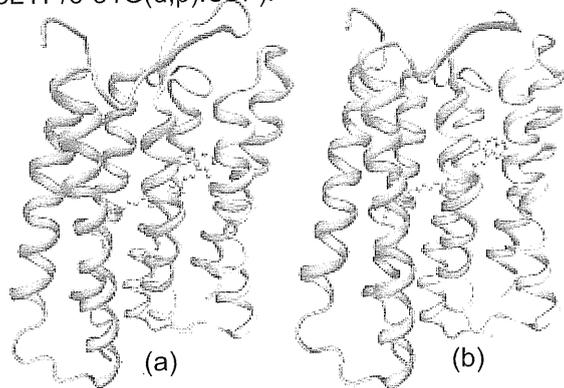


Figura 1. Estruturas das bRs estudadas: (a) nativa e (b) modificada.

Os resultados mostraram que as combinações de métodos *ab initio* com o método universal UFF apresentam menores desvios que os observados com o método AMBER.⁴ Foi observado ainda que tanto a teoria do funcional da densidade (DFT) quanto o método Hartree-Fock (HF) apresentaram resultados similares para a geometria da proteína.

Foram utilizados ainda os métodos TD-DFT e TD-HF. Os resultados preliminares indicam que, entre os métodos estudados, a metodologia TD-HF/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) apresenta maior concordância com os resultados observados para a absorção eletrônica desses cromóforos em solução.⁵

Conclusões

Nossos resultados indicam que:

- A metodologia QM/UFF é mais adequada do que a QM/AMBER⁴ para a análise bRs, devido a sua maior precisão quando comparada com resultados cristalográficos;⁶

- A geometria final das proteínas é pouco influenciada pela correlação eletrônica, visto que ambas as metodologias utilizadas apresentaram resultados similares;

- Os resultados preliminares mostram que a metodologia TD-HF/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d,p) apresenta boa concordância em relação ao observado em solução.⁵

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências CNPq e FAPESP pelo financiamento dos equipamentos.

Melissa F. S. Pinto e Ranylson M. L. Savedra agradecem à CAPES e ao CNPq, respectivamente pelas bolsas concedidas.

¹ Pinto, M. F. S.; M. Trsic, *Internet Electron. J. Mol. Des.* **2004**, *3*, 45.

² Coto, P. B.; Strambi, A.; Ferre, N.; Olivucci, M., *PNAS* **2006**, *103*, 17154.

³ Savedra, R. M. L.; Pinto, M. F. S.; Trsic, M. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144901.

⁴ Vreven, T.; Morokuma, K., *Theo. Chem. Acc.* **2003**, *109*, 125.

⁵ Ivanova, D.; Kolev, V.; Lazarova, T.; Padrós, E.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2645.

⁶ Luecke, H.; Schobert, B.; Richter, H.; Cartailler, J.; Lanyi, J. K. *J. Mol. Biol.* **1999**, *291*, 899.

AVALIAÇÃO DE ARILOXAZINAS COMO INIBIDORES DAS ENZIMAS GLUTATIONA REDUTASE HUMANA E DO *PLASMODIUM FALCIPARUM* ATRAVÉS DE DOCKING

Denis da Silva Corrêa¹ (IC)*, Ignez Caracelli² (PQ)

denis.s.correa@gmail.com

¹Licenciatura Plena em Ciências Biológicas, Departamento de Biologia, Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru

²BioMat – Departamento de Física, Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru

Palavras Chave: *docking*, ariloxazinas, glutatona redutase, malária.

Introdução

Existem evidências sugerindo que aumentar o estresse oxidativo pode inibir eficientemente o crescimento do *Plasmodium falciparum* em seu estágio intra-eritrocito¹. Assim, a enzima glutatona redutase (GR), responsável pela defesa antioxidante deste parasita, torna-se um alvo em potencial para o desenvolvimento de inibidores que possam atuar como fármacos contra a malária². O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento dos inibidores da família das ariloxazinas no sítio ativo (SA) e no sítio da interface (SI), tanto da enzima humana (GRh), quanto do parasita (GRPf).

Resultados e Discussão

Os inibidores foram modelados, utilizando o programa HyperChem³, a partir de estruturas cristalográficas obtidas por meio de busca por compostos semelhantes no *Cambridge Structural Database* – CSD⁴. Os cálculos de *docking* destes compostos nos SA e SI da GRh e GRPf foram realizados via programa DOCK 3.5^{5, 6}, a fim de se identificar um padrão de ligação para os inibidores nos sítios estudados e prever quais complexos são mais favoráveis. Para a GRh, foram considerados para os cálculos os resíduos em um raio de 13 Å do par Cys58-Cys63 no SA e 10 Å do par His75-His75' no SI⁷; para a GRPf, 12 Å ao redor do par Cys39-Cys44 no SA e 10 Å do par Phe68-Phe68' no SI. Para a avaliação dos complexos formados, foram utilizados programas de visualização gráfica, além da análise das energias de interação obtidas a partir dos cálculos de *docking*.

Os compostos que apresentaram melhor atividade¹ apresentaram, no geral, um modo de ligação característico nos sítios. Para o SA da GRh, observou-se que os compostos se orientam principalmente com sua porção isoaloxazina entre os resíduos Arg37 e Arg347, fazendo uma ligação de hidrogênio com a Arg347, e com seu substituinte aromático na posição N10 interagindo com o Glu473¹. No SA da GRPf, observou-se que os compostos se orientam principalmente em uma posição mais interna no sítio, podendo interagir

com a Cys39 e His484¹ catalíticos. No SI da GRPf, o inibidor (3) orienta-se com a porção pentafluorfenil entre os resíduos Asp58 e Glu432, além de ocorrerem ligações de hidrogênio com os resíduos Arg196 e Tyr424 (Figura 1); obteve-se que (3) se liga preferencialmente a este sítio do que ao sítio da GRh.

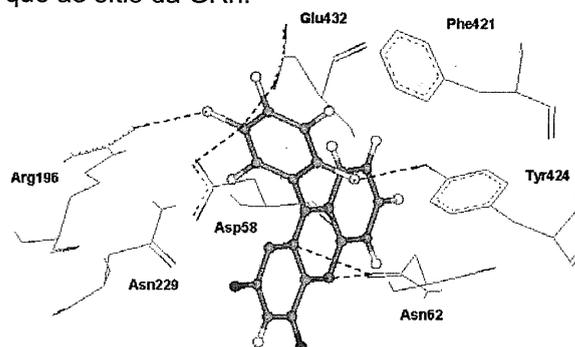


Figura 1. Composto (3) no SI da GRPf.

Conclusões

Os resultados sugerem que, no geral, as ariloxazinas apresentam uma maior afinidade à GRh, não sendo, portanto, inibidores específicos em relação à GRPf. A orientação de (3), entretanto, foi mais favorável no SI da GRPf, o que está de acordo com dados cinéticos que indicam que (3) inibe a GRPf mais eficientemente¹. Ainda, a partir dos resultados obtidos, conclui-se que a presença dos substituintes 4'-clorofenil e 1'-nafil na posição N10 foi favorável à ligação à GRh, enquanto o pentafluorfenil favorece a ligação à GRPf.

Agradecimentos

FAPESP (Bolsa IC 2005/02775-3), Fundunesp.

¹ Sarma, G. N.; Savvides, S. N.; Becker, K.; Schirmer, M.; Schirmer, R. H. e Karplus, P. A. *J. Mol. Biol.* **2003**, *328*, 893.

² Krauth-Siegel, R. L.; Müller, J. G.; Lottspeich, F. e Schirmer, R. H. *Eur. J. Biochem.* **1996**, *235*, 345.

³ HyperChem® 5.01 Computational Chemistry, Waterloo, Ont. N2L 3X2, Canada, Hypercube Inc., 1996.

⁴ CSD – Cambridge Structural Database – licença concedida ao Prof. Julio Zukerman Schpector – LaCrEMM – DQ – UFSCar.

⁵ Kuntz, I. D.; Blaney, J. M.; Oatley, S. J.; Landridge, R.; Ferrin, T. E. *J. Mol. Biol.* **1982**, *161*, 269.

⁶ Shoichet, B. K.; Kuntz, I. D. *J. Mol. Biol.* **1991**, *221*, 327.

⁷ Vega-Tejido, M.; Caracelli, I.; Zukerman-Schpector, J. *J. Mol. Graph. Model.* **2006**, *24*, 349.

ESTUDO TEÓRICO DO MECANISMO DE FORMAÇÃO DO EPSP CATALISADA PELA EPSP SINTASE DE ARROZ

Anivaldo Xavier de Souza¹ (PG)¹, Carlos Mauricio R. Sant'Anna² (PQ)

4. Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFRRJ

¹anivaldo@ufrj.br, ²santanna@ufrj.br

Palavras Chave: EPSP sintase do arroz, método semi-empírico, mecanismo catalítico.

Introdução

A enzima 5-enolpiruvil-chiquimato 3-fosfato (EPSP) sintase catalisa a reação entre o fosfoenolpiruvato (PEP) e o chiquimato-3-fosfato (S3P), formando os produtos EPSP e fosfato inorgânico. Esta reação é essencial para a biossíntese de compostos aromáticos em algas, plantas superiores, bactérias e fungos¹. Na etapa final do mecanismo, é proposto que um resíduo básico próximo do sítio ativo abstrai o hidrogênio do grupo OH ligado ao carbono C4 do fragmento do S3P do intermediário da reação. O oxigênio desprotonado abstrai um próton ligado ao carbono C3 do fragmento PEP do intermediário da reação, levando ao produto (Figura 1).

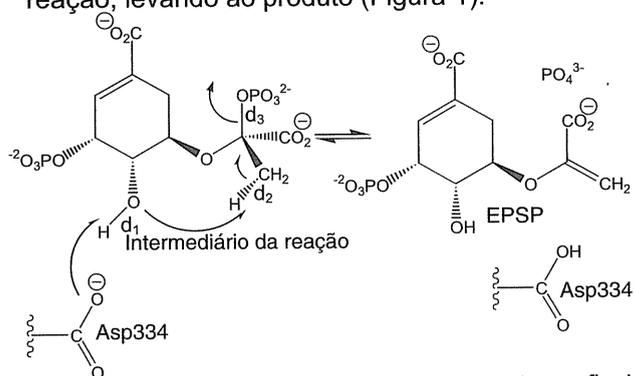


Figura 1. Esquema proposto para a etapa final do mecanismo catalítico da formação do EPSP.

Nosso objetivo é avaliar o potencial catalítico do resíduo Asp334 da EPSP sintase de arroz, determinando, por meio de cálculos semi-empíricos, sua possível participação na formação da EPSP nesta rota proposta.

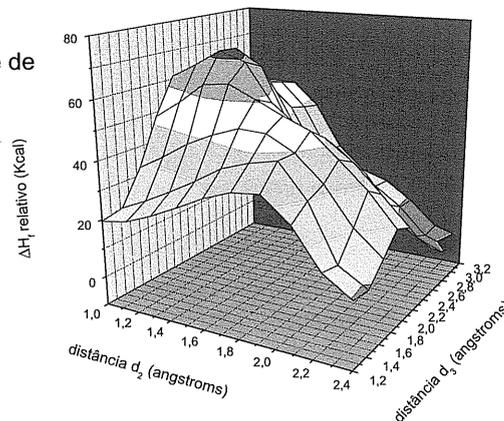
Resultados e Discussão

Para avaliar o mecanismo de inibição da EPSP sintase do arroz, foi construído um modelo de homologia a partir de sua seqüência primária² e da estrutura cristalográfica da EPSP sintase de *Escherichia coli* disponível no PDB (1Q36)³. Após seleção da região do sítio ativo enzimático, cálculos semi-empíricos (PM3) foram executados com o programa Mopac2002⁴. Na primeira parte desse trabalho, a distância d_1 foi variada de 0,96 a 2,76 Å com incremento de 0,3 Å, otimizando-se o modelo a cada distância d_1 , mas mantendo-se fixos os valores de d_2 e d_3 em 1,09 Å e 1,38 Å. Com essa variação o hidrogênio ligado ao grupo OH foi aproximando do carboxilato de Asp334. A análise dos resultados indicam que na distância d_1 próximo de 1,90 Å há um

mínimo local na entalpia, correspondendo a um intermediário reacional.

Com o oxigênio ligado ao carbono C4 desprotonado, iniciou-se a segunda parte da reação. Nesta parte, a distância d_2 foi variada de 1,09 a 2,29 Å com incremento de 0,3 Å e a distância d_3 variou de 1,38 a 3,18 Å com incremento de 0,2 Å. A distância d_1 foi mantida livre com valor inicial de 1,79 Å. Os valores das distâncias d_2 e d_3 foram permutados obtendo-se 50 estruturas. Cada estrutura foi otimizada e o respectivo calor de formação foi calculado. Com os calores de formação foram obtidos 50 pontos que foram utilizados para construir a superfície de energia potencial relativa, em função de d_2 e d_3 (Figura 2).

Figura 2. Superfície de energia potencial



Conclusões

Os resultados obtidos partindo-se do intermediário da reação, sugerem que Asp334 pode atuar como um catalisador básico, abstraindo o hidrogênio do oxigênio ligado ao carbono C4. Após a desprotonação, no caminho de menor energia o oxigênio retira um hidrogênio da metila levando a um intermediário carbânion. Após a formação deste carbânion, ocorre a liberação do fosfato e a formação do EPSP. Estes resultados sugerem ser esta uma possível rota para o mecanismo de formação do EPSP, que ocorre em 3 etapas.

Agradecimentos

FAPERJ, CNPq

¹ Stauffer, M E., Young, John K., Evans, J. N. S.; *Biochemistry* 2001, 4, 3951.

² Wang X.J., Jiang F. D., Gang L.X., Zhen Z.; *Sci. Sin., Ser. B, Chem. Biol. Agric. Med. Earth Sci.* 0:0-0(2001).

³ Eschenburg, S; et al. *J. Biol. Chem.* 2003, 278, 49215.

⁴ Fujitsu Co 2002.

INVERSE PROBLEMS IN QUANTUM SCATTERING: POTENTIAL ENERGY FUNCTION FROM DIFFERENTIAL CROSS SECTION

Nelson H.T. Lemes (PQ), Emilio Borges (PG), Rômulo V. Sousa (PG) and João P.Braga* (PQ)

*jpbraga@ufmg.br

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Keywords: Inverse Problems, Quantum Scattering

Introduction

Essential physical chemical information can be extracted from scattering experiments. Therefore, several methods of investigating inverse scattering theory have been described in literature¹. However, this kind of problem is usually ill-posed in the sense that one of three conditions, existence, uniqueness and continuity is not satisfied. For example, the inversion of intermolecular potential functions from scattering data such as experimental cross section is an ill-posed problem which can be modeled as a Fredholm integral equation².

In this work, an inversion method based on recursive neural networks³ is proposed to solve this inverse quantum scattering problem. As physical example, the repulsive component of potential function for the interaction Ar---Ar is obtained from cross section data for this rare gas.

Results and Discussion

The relation between the intermolecular potential function and the cross section data is modeled by the Born integral equation. This equation can be obtained from the nuclear Schrödinger equation and has the Fredholm equation form². The inverted potential function, exact potential function⁴ and the initial condition used to obtain the inverted results are presented in figure 1. The initial condition used corresponds to exact solution with deviation of 90%. The agreement between the inverted and exact potential functions is excellent as shown in figure 1. The method proposed to the inversion does not use analytical inverse operators. Also, although the Born approximation in first order is valid in specific energies limit, there are no restrictions or singularities in this process.

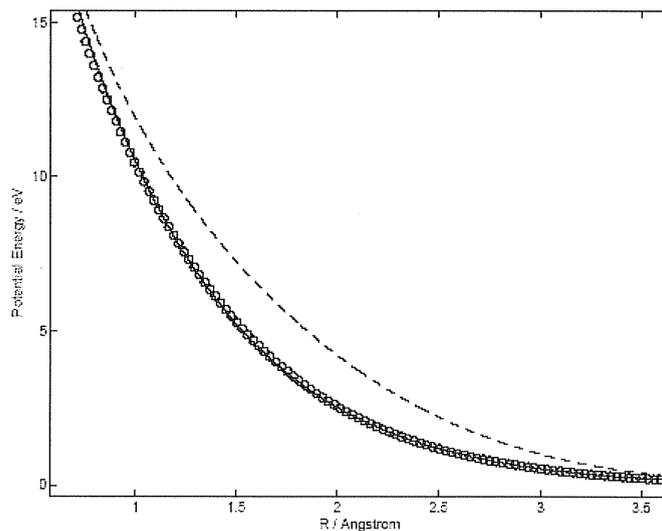


Figure 1. Inverted (circle) and exact potential functions (full line). The dashed line corresponds to the initial conditions used to proceed the inversion.

Conclusion

A method to solve inverse problems in quantum scattering, based on recursive neural networks, is proposed in this work. The Born approximation technique derived from the Schrödinger equation is the theoretical background of the equations used in the inversion procedure. The repulsive intermolecular potential function for the interaction Ar---Ar is obtained from cross section data.

Acknowledgments

Financial Support: CNPq/FAPEMIG.

¹ Chadan, K.; Sabatier, P.C.; *Inverse Problems in Quantum Scattering Theory*. Springer; March **1989**.

² Tikhonov, A.N and Arsénine, V.; *Méthodes de Résolution de Problèmes Mal Posés*, Mir, **1974**.

³ N.H.T. Lemes, E. Borges and J.P. Braga. *J. Braz. Chem. Soc. In press*.

⁴ Lazarides. A. A., Rabitz, H. *J. Chem. Phys.*, 101 (**1994**) 4735.

HARTREE-FOCK AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY CALCULATIONS OF ELECTRIC PROPERTIES OF NUCLEIC ACID BASES

Cesar T. Campos (PG)*, Francisco E. Jorge (PQ).

Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, 29.060-900, Vitória, ES.

*cesartcampos@gmail.com

Key words: nucleic acid bases, electric properties, AXZP basis sets, HF and DFT calculations

Introduction

Intermolecular interactions greatly affect large molecules, particularly biomolecules. The macrostructures and properties of proteins and DNA are highly dependent on such interactions. Perhaps the most important biological intermolecular interactions are those between nucleic acid bases in DNA. These interactions are electric in nature; thus, an accurate determination of the electric properties of the nucleic acid bases is desirable.

In this work, we present the results of Hartree-Fock (HF) and density functional theory (DFT) calculations using the Jorge's hierarchical sequence of basis sets^{1,2} on benzene, pyridine, uracil, cytosine, thymine, guanine, and adenine. Optimized geometries for benzene, pyridine, and the bases as well as calculated static values of the dipole moment (μ), mean dipole polarizability ($\bar{\alpha}$), and anisotropy ($\Delta\alpha$) are presented and compared with previous theoretical³ and experimental³ results.

Results and Discussion

In this section, the HF and B3LYP/DZP models were used to optimize the geometry structures of the benzene, pyridine, and nucleic acid bases and, then, from these geometries, using noncorrelated (HF) and correlated (B3LYP and BP86) methods and the hierarchical sequence of augmented X zeta quality plus polarization functions [AXZP, X=D (double), T (triple), Q (quadruple)] basis sets^{1,2}, electric properties were calculated. All calculations were carried out using the Gaussian 03 program. Table I shows some theoretical and experimental results for cytosine.

The correlation contribution modifies our HF dipole moments by 2.2-13.4%. For the bases containing only one ring, the B3LYP dipole moments are about 4.0% larger than those computed with the non-hybrid functional, whereas for the other molecules this difference decreases for approximately 2.0%. With exception of adenine (~13.5%), the differences between the BP86 and MP2³ dipole moments are always smaller than 1.4%. When compared with the experimental values, our BP86 results are as good as those of Johnson et al.³ for both uracil and thymine.

Our calculated HF values of the mean polarizabilities are in excellent agreement with the experimental data³.

Now, for all molecules, the BP86 results are larger than the B3LYP and MP2³ ones. For the bases, the agreement between the B3LYP and MP2 values is excellent, being the largest difference (0.8%) observed for uracil.

The B3LYP anisotropies for the nucleic acid bases are also very close to the MP2³ results. The differences are 0.5, 0.8, 0.9, 3.3, and 3.9 a.u. for uracil, thymine, cytosine, adenine, and guanine, respectively. Thus, the difference increases with the size of the base.

Table I. Electric properties of cytosine.

Property	HF ^a	BP86 ^a	B3LYP ^a	MP2	Expt.
μ	7.32	6.41	6.66	6.33	7.0
$\bar{\alpha}$	71.4	81.3	78.7	79.1	69.5
$\Delta\alpha$	45.9	56.2	53.8	52.9	-

^aResults obtained in this work with the ADZP basis set.

Conclusions

For all molecules studied, we found that the electric property results obtained with any basis set of the AXZP (X=D, T, and Q) hierarchical sequence are very similar. Our findings have important implications for future electric property calculations of π electron systems like these, namely: a basis set of double zeta quality (e.g., ADZP) is enough to carry out reliable and accurate calculations of such properties.

The B3LYP/DZP geometries and B3LYP/ADZP values of the properties correspond very well with those calculated from more computationally intensive MP2/6-31G** and [5s3p2d/3s2p] calculations³.

Acknowledgements

CNPq, FAPES.

¹ Canal Neto, A.; Muniz, E. P.; Centoducatte, R. and Jorge, F. E. *J. Mol. Structure (Theochem)* **2005**, 718, 219.

² Fantin, P. A.; Barbieri, P. L.; Canal Neto, A. and Jorge, F. E. *J. Mol. Structure (Theochem)* **2007**, 810, 103.

³ Basch, H.; Garmer, D. R.; Jasien, P. G.; Kraus, M. and Stevens, W. J. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 163, 514.

EMPIRICAL ANALYSIS OF THE LIEB-OXFORD LOWER BOUND ON THE EXCHANGE-CORRELATION ENERGY

Mariana M. Odashima*¹ (PG), Klaus Capelle¹ (PQ)

¹Departamento de Física e Informática, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 13560-970 SP, Brazil

*mariana@ifsc.usp.br

Density-functional-theory, exchange-correlation energy, Lieb-Oxford bound

Introduction

In electronic-structure calculations, density-functional theory plays a key role in the computation of the properties of a vast range of materials. In quantum chemistry, solid-state physics and materials science there has been an enormous demand for more accurate and versatile functionals for the description of many-body effects on electronic structure. Further progress in DFT therefore depends crucially on the development of ever better density functionals. In this context, the investigation of exact constraints on the exchange-correlation (xc) energy has been a central issue for the development of new functionals, following Perdew's approach.¹

In the present study, we focus on one such universal property of xc functionals, the Lieb-Oxford (LO) lower bound on the exchange-correlation energy. This property was investigated in Ref.[2], where a large difference between the theoretical maximum value of the LO bound³ and the values exhibited by physical systems and model Hamiltonians was noted. Here we analyse the LO bound for various molecular systems. Our results support the conjecture that the Lieb-Oxford bound can be tightened.²

The Lieb-Oxford lower bound

The exchange-correlation energy is known to satisfy the following inequalities

$$0 \geq E_{xc} \geq -C \int d^3r n^{4/3}$$

where C is a universal constant. The first inequality provides an upper bound to E_{xc} , and is an immediate consequence of the variational principle. The second inequality is a remarkable result due to Lieb and Oxford,³ who established the form of the bound and obtained the value $C_{LO}=1.68$ as an upper limit of the prefactor C.

The Lieb-Oxford bound with $C_{LO}=1.68$ is a key ingredient in the construction of modern xc functionals^{4,5}. This maximum value C_{LO} has been slightly reduced to $C_{LO}=1.6358$ by the work of Chan and Handy.⁶ However, in a very recent

study,² the Lieb-Oxford bound was evaluated for different classes of systems, such as atoms, ions, molecules and solids, and the results suggested a possible further tightening of the LO bound. In the present work, we present evidence that for other physical systems, such as diatomic molecules⁷, hydrides⁸ and ions⁹, the LO bound gives results around 50% of the maximum value. This range of values is in agreement with the molecular data analysed in Ref.[2], for small hydrocarbons and the silicon dimer.¹⁰ This empirical analysis strongly suggests that the current value of C_{LO} is too generous, and that it could be reduced, either generally or for classes of systems.

Conclusions

In this work, we investigate the behaviour of the Lieb-Oxford lower bound in molecules. In agreement with a recent study,² we find that also for diatomic molecules, hydrides and ions the bound is obeyed with a much smaller prefactor than the original value of Lieb and Oxford³ and the one of Chan and Handy.⁶ This result supports the hypothesis of a possible tightening of the Lieb-Oxford bound. This idea deserves to be investigated in detail, since a substantial change in the prefactor C would surely have consequences for the performance of current density-functionals.^{4,5}

Acknowledgements

This work is supported by FAPESP.

¹ Perdew J. P., Ruzsinsky A., Tao J., Staroverov V. N., Scuseria G. E. and Csonka G. I. *J. Chem. Phys.* **123**, 062201 (2005).

² Odashima, M. M. and Capelle, K. *J. Chem. Phys.* accepted (2007).

³ Lieb, E. H. and Oxford, S. *Int. J. Quantum Chem.* **19**, 427 (1981).

⁴ Perdew, J. P., Burke, K. and Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett* **77**, 3865 (1996).

⁵ Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N. and Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett* **91**, 146401 (2003).

⁶ Chan, G. K.-L. and Handy, N. C. *Phys. Rev. A* **59**, 3075 (1999).

⁷ Schipper P. R. T., Gritsenko O. V. and Baerends E. J. *Phys. Rev. A* **57**, 1729 (1998); *J. Chem. Phys.* **107**, 5007 (1997).

⁸ Karasiev V. V. *J. Mol. Struct.* **493**, 21 (1999).

⁹ Davidson E. R. *et al Phys. Rev. A* **47**, 3649 (1993).

¹⁰ Hsing, C. R., Chou, M. Y. and Lee, T. K. *Phys. Rev. A* **74**, 032507 (2006).

GAUSSIAN BASIS SET OF DOUBLE ZETA QUALITY FOR ATOMS GALLIUM THROUGH KRYPTON: APPLICATION IN DFT CALCULATIONS OF MOLECULAR PROPERTIES

Sydney F. Machado* (PG), Giuseppe G. Camiletti (PG), Francisco E. Jorge (PQ)

Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, 29060-900 Vitória, ES; (*) sydney@cce.ufes.br

Palavras Chave: DZP basis set, Ga to Kr; BP86 and B3LYP functionals, molecular properties

Introduction

Recently, Jorge *et al.* presented segmented contracted double¹ and triple and quadruple² zeta valence quality plus polarization function (XZP, X=D, T, and Q, respectively) basis sets for the atoms from H to Ar. This work is the extension of the DZP basis set¹ to third-row atoms (Ga-Kr). Combined with lighter atoms using the same basis set, this should increase the range of inorganic chemistry that can be handled efficiently by quantum chemistry methods. Ground-vibrational-state dissociation energy (D_0), bond length (r_e), harmonic vibrational frequency (ω_e), and dipole moment (μ_e) for five diatomics and geometric parameters for four polyatomics were calculated and compared with results obtained with the cc-pVDZ^{3,4} basis set and with experimental data⁵ in the gas phase.

Results and Discussion

The Gaussian 03 program was used in DFT molecular wave function calculations.

For the five diatomics studied, the mean absolute percentage deviations from experiment of BP86 (B3LYP)/DZP and cc-pVDZ dissociation energies are 3.60 (2.81) and 3.25 (4.10) %, respectively. It is clear that the best accord with the experimental data is obtained with the B3LYP/DZP model. For the molecules containing a main group atom, the mean absolute deviations of the theoretical bond lengths from experimental values are 0.0308 (0.0207) and 0.0442 (0.0332) for the BP86 (B3LYP)/DZP and cc-pVDZ models, respectively. At any level of theory, the DZP set yields equilibrium structures which, on average, are better than those derived with the other basis set. For studied molecules, the mean absolute percentage deviations from experiment of BP86 (B3LYP)/DZP and cc-pVDZ harmonic frequencies are 4.23 (1.58) and 3.59 (2.01) %. The

smallest deviation is obtained with the B3LYP/DZP model. The agreement between B3LYP/DZP and experimental results is excellent, except for GeS at the B3LYP level, whose cc-pVDZ error is only 0.05 D smaller than ours, the best agreement between theoretical and experimental dipole moments is always obtained with the DZP basis set. For the DZP set, one verifies good agreement same for diatomics incorporating very electropositive (GeO) third-row element. The largest DZP error (~0.30 D) occurs for GeO at the BP86 level.

As an example, calculated and experimental⁵ D_0 , r_e , ω_e , and μ_e for GeO are presented in Table I. The zero-point vibrational energy was computed at a temperature of 298.15 K.

Conclusions

In this work, we constructed correlated DZP basis set for Ga-Kr.

For the diatomic molecules containing atoms of the main group, the best results of D_0 and ω_e are obtained with the B3LYP/DZP model.

For any basis set, the hybrid functional showed to be in general the most appropriated to calculate the properties studied in this work.

The best agreement between theoretical and experimental dipole moments is obtained with the DZP basis set.

Acknowledgements

CNPq and CAPES

¹ Canal Neto, A.; Muniz, E. P.; Centoducatte, R. and Jorge, F. E. *J. Mol. Structure (Theochem)* **2005**, *718*, 219.

² Barbieri, P. L.; Fantin, P. A.; Jorge, F. E. *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 2945.

³ Dunning, Jr., T. H. *J. Chem Phys* **1989**, *90*, 1007.

⁴ Wilson, A. K.; Woon, D. E.; Peterson, K. A. and Dunning Jr., T. H. *J. Chem Phys* **1999**, *110*, 7667.

⁵ Editor-in-chief Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press: London, **1994**.

Table I. Experimental and calculated D_0 , r_e , ω_e , and μ_e for the ground state of GeO.

Molecule	Method	Basis Set	D_0 (kJ/mol)	r_e (Å)	ω_e (cm ⁻¹)	μ_e (D)
GeO (1 Σ^+)	Expt.		659.4 ± 12.6	1.6246	986.49	3.282
	BP86	DZP	690.5	1.6466	943.05	2.983
		cc-pVDZ	679.3	1.6612	937.24	2.742
	B3LYP	DZP	633.7	1.6298	992.91	3.279
		cc-pVDZ	620.1	1.6439	981.66	3.014

DESEMPENHO DE BIBLIOTECAS DE OTIMIZAÇÃO EM PROGRAMAS DE CÁLCULO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA.

Maurício Chagas da Silva(PG)*, Nelson Henrique Morgon(PQ) mcsilva@iqm.unicamp.br.

Instituto de Química UNICAMP; Caixa Postal 6154 - Campinas, SP - CEP 13084-862.

Palavras Chave: Otimização, BLAS, ATLAS, ACML.

Introdução

Nos processos da resolução de cálculos de estrutura eletrônica são necessárias diversas etapas numéricas de inversão de matrizes, escalonamento, diagonalização e muitas outras. Assim, nos pacotes computacionais de estrutura eletrônica, tais como GAMESS¹, DALTON² e DIRAC³, encontra-se implementados diversos métodos da álgebra linear. Contudo, tais programas aconselham o uso de bibliotecas otimizadas como BLAS⁴ (*Basic Linear Algebra Subprograms*), ATLAS⁵ (*Automaticly Tuned Linear Algebra Software*) e ACML⁶ (*AMD Core Math Library*). Com o intuito de se obter a melhor relação custo/benefício nos cálculos de estrutura eletrônica utilizando os pacotes GAMESS, DALTON e DIRAC, estudou-se o desempenho destes programas utilizando-se tais bibliotecas otimizadas.

Resultados e Discussão

Os pacotes computacionais GAMESS, DALTON e DIRAC (nas suas últimas versões disponíveis) foram compilados para uma plataforma 64bits com processador AMD64 X2 *dual core* com clock de 2,6 GHz RAM rodando o sistema operacional *FreeBSD6.2* e com 2GB de memória. Utilizaram-se, como compiladores padrões, o gfortran e gcc (ambos na versão 4.1). Tanto a biblioteca BLAS como a ATLAS foram compiladas com os mesmo compiladores, a biblioteca ACML foi compilada nestes mesmos compiladores e para a precisão de 64bits tanto para variáveis inteiras como reais.

O desempenho das bibliotecas de otimização foi analisado segundo o tempo total de processamento de todos os exemplos contidos nos códigos fontes dos pacotes computacionais de estrutura eletrônica estudado. Observou-se também o tempo do processo mais e menos demorado frente a utilização das bibliotecas de otimização.

Tabela 1. Tempos totais e dos processos mais rápido e mais demorado em segundos, obtidos na análise de desempenho do pacote computacional GAMESS

Biblioteca	Total	Maior	Menor
NULL*	95,59	19,38	0,05
ACML	86,27	18,61	0,05

ATLAS	90,79	19,71	0,04
BLAS	91,19	19,67	0,05

Tabela 2. Tempos totais e dos processos mais rápido e mais demorado em segundos, obtidos na análise de desempenho do pacote computacional DALTON.

Biblioteca	Total	Maior	Menor
NULL*	2751,02	315,00	0,02
ACML	2742,36	315,00	0,02
ATLAS	2751,63	314,00	0,02
BLAS	2741,23	311,00	0,02

* NULL : sem inclusão de bibliotecas otimizadas.

De um modo geral, segundo as Tabelas 1 e 2, a utilização da biblioteca de otimização adequada pode reduzir o tempo de processamento. No caso do pacote GAMESS observa uma redução considerável quando se utiliza a biblioteca ACML. O mesmo também é observado para o pacote DALTON. No caso do pacote GAMESS todas as bibliotecas reduziram o tempo de processamento, o mesmo não é observado no pacote DALTON. No caso do DALTON utilizando a ATLAS observou-se o mesmo tempo de processamento para o programa compilado sem nenhuma biblioteca externa.

Conclusões

A biblioteca ACML apresentou o melhor desempenho frente à BLAS e à ATLAS, tanto para o GAMESS como para o DALTON. Cálculos ainda estão em andamento para o pacote DIRAC, mas resultados preliminares já inferem o mesmo comportamento. Outros testes estão em andamento com estas bibliotecas, mas utilizando-se outros compiladores e outras plataformas de hardware (Intel), bem como testes utilizando compilações destes programas para 32bits, mas executados em plataformas 64bits.

Agradecimentos

Agradecemos às agências CAPES, CNPQ e FAPESP pelos diversos fomentos (bolsas e aquisições em infra-estruturas) fornecidos ao nosso grupo de pesquisa.

¹ www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html

² www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html

³ dirac.chem.sdu.dk/

⁴ www.netlib.org/blas/index.html

⁵ www.netlib.org/atlas/

⁶ developer.amd.com/acml.jsp

CÁLCULO DA ENERGIA DE HIDRATAÇÃO UTILIZANDO O MÉTODO PCM E CONJUNTOS DE BASES ADAPTADOS A ECP

Maurício Chagas da Silva (PG)*, Nelson Henrique Morgon (PQ) mcsilva@iqm.unicamp.br

Instituto de Química UNICAMP; Caixa Postal 6154 - Campinas, SP - CEP 13084-862.

Palavras Chave: PCM, Energia de Hidratação, ECP.

Introdução

O método PCM¹ tem sido muito utilizado na descrição de sistemas químicos condensados tais como líquidos. Desta forma, utilizou-se desta abordagem teórica para se estudar a *energia de hidratação (EH)* de diversas moléculas orgânicas contendo os átomos de H, B, C, N, O, F, P, S, Cl e Br. Com este estudo averiguou-se a influência de abordagens *ab-initio* (HF) e de TFD (B3LYP e B3PW91) e de diferentes conjuntos de bases adaptados a pseudopotenciais, na determinação da EH² dos compostos orgânicos considerados.

Resultados e Discussão

Estudou-se a EH de um conjunto de 10 moléculas orgânicas através do método PCM implementado no pacote computacional *Gaussian98*. As estruturas moleculares foram otimizadas em fase condensada utilizando-se a água como solvente ($\epsilon=78.39D$) e o método *UAHF* na construção da cavidade molecular solvatada. Nas geometrias de equilíbrio em fase aquosa, calculou-se a EH² que no caso é a própria energia livre de solvatação, Eq. (1), onde Ψ^s é a função de onda molecular solvatada, Ψ^0 é a função de onda molecular em fase gasosa, H^0 é o hamiltoniano eletrônico molecular e $V(R,r)$ é o potencial perturbativo referente ao processo de solvatação.

$$\Delta G_{solv} = \langle \Psi^s | H^0 + 0.5V(R,r) | \Psi^s \rangle - \langle \Psi^0 | H^0 | \Psi^0 \rangle \quad (1)$$

A EH foi obtida na função de onda HF e também através da TFD com os funcionais B3LYP e B3PW91. Diferentes conjuntos de bases adaptados a ECP foram empregados neste estudo tais como *LANL2DZ*, *SDDALL*, *GBSMCS* (conjuntos de bases desenvolvidos com o MCGDIO³, adaptados ao ECP-SBKJC, que incluem funções difusas *s* e *p*, e de polarização *d* e *f*, *mLANL2DZ* e *mSDDALL*).

Os conjuntos *mLANL2DZ* e *mSDDALL* foram obtidos através da adição de funções extras de polarização *d* e *f* provenientes dos conjuntos *6-311++G(2df,2p)* e da adição de funções difusas *s* e *p* segundo uma extrapolação linear dos

conjuntos *s* e *p* das primitivas destas bases não modificadas -*LANL2DZ* e *SDDALL*.

Tabela 1. Erro absoluto médio e desvios padrões em kcal/mol, obtidos na determinação da EH de um conjunto de 10 moléculas orgânicas.

Bases	Métodos		
	HF	B3LYP	B3PW91
<i>GBSMCS</i>	0,4±0,2	0,3±0,2	0,2±0,1
<i>LANL2DZ</i>	1,0±1,0	0,7±0,6	0,8±0,6
<i>SDDALL</i>	1,0±1,0	0,8±0,8	0,8±0,8
<i>mLANL2DZ</i>	0,5±0,3	0,8±0,6	0,8±0,5
<i>mSDDALL</i>	0,4±0,3	0,4±0,2	0,3±0,2

* Conjuntos de bases modificados.

Observa-se segundo a Tabela 1 que o melhor conjunto de base empregado foi o desenvolvido pelo MCGDIO (*GBSMCS*) apresentando erros por volta dos 0,3 kcal/mol. Observa-se que este mesmo conjunto apresentou bons resultados em todas as aproximações teóricas (HF, B3LYP e B3PW91). Os conjuntos *LANL2DZ* e *SDDALL* foram os que apresentaram os maiores erros na determinação da EH, contudo observa-se que através da modificação estes erros podem ser diminuídos.

Conclusões

O conjunto *GBSMCS* apresentou boa flexibilidade e bons resultados na determinação da EH dos compostos orgânicos estudados. A modificação dos conjuntos *LANL2DZ* e *SDDALL* podem trazer melhorias significativas no cálculo da EH.

Agradecimentos

Agradecemos às agências CAPES, CNPQ e FAPESP pelos diversos fomentos (bolsas e aquisições em infra-estruturas) fornecidos ao nosso grupo de pesquisa.

¹Pliego Jr., J. R., *Quím. Nova*, **2006**, (29), 535.

²Barone, V.; Cossi, M., *J. Chem. Phys.*, **1997**, (107), 3210.

³Custodio, R.; Giordan, M.; Morgon, N. H.; Goddard, J. D., *Int. J. Quantum Chem.*, **1992**, (42), 411.

ESPECTRO ELETRÔNICO DO FENOL EM ÁGUA EM CONDIÇÕES NORMAIS E SUPERCRTICAS, INCLUINDO POLARIZAÇÃO DO SOLUTO

Rafael C. Barreto* (PG) barreto@if.usp.br, Sylvio Canuto (PQ)

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brasil

Palavras Chave: Fenol, Espectro, Método Seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica

Introdução

O estudo da polarização eletrônica em líquidos é crucial na compreensão e na descrição de suas propriedades. Uma molécula imersa em meio solvente sofre mudança em seus momentos de multipolo, sua assinatura espectral, e até mesmo em sua conformação. Tais propriedades são medidas diretamente em fase gasosa, porém esta não é uma tarefa trivial em meio líquido. Para a maioria dos solventes orgânicos, estima-se que o momento de dipolo do soluto aumente cerca de 30% na fase líquida, em relação à gasosa [1]. A água é um caso especial, que sofre um aumento de 40% em seu momento de dipolo [2]. Moléculas solvatadas sofrem um efeito de polarização ainda maior, como observado para a acetona (60%) e a benzofenona (90%) [3]. Nosso interesse é calcular o espectro do fenol em água, incluindo polarização, em diferentes condições termodinâmicas.

Resultados e Discussão

Neste trabalho foi utilizado o método Seqüencial Monte Carlo/Mecânica Quântica (S-MC/QM) [4] para calcular o espectro eletrônico do fenol em água. Através dessa metodologia, obtêm-se propriedades como o momento de dipolo, através de simulações clássicas da estrutura do líquido seguidas por cálculos de MQ.

Primeiramente consideramos a molécula de fenol isolada, utilizando-se teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2). Utilizando um conjunto de funções base aug-cc-pVDZ, foram ajustadas cargas clássicas para o fenol, através do modelo CHELPG [5]. Com estas cargas, foi realizada uma simulação clássica. O modelo utilizado para a água foi o SPC/E [6]. Da simulação clássica foram selecionadas 100 configurações estatisticamente descorrelacionadas para se obter o momento de dipolo em solução. A polarização do soluto foi incorporada usando-se um método iterativo [3]. Diferentes simulações são realizadas e as cargas obtidas até a convergência no momento de dipolo do soluto. O solvente foi considerado incluindo 3 camadas de solvatação de moléculas de água, representadas por cargas pontuais.

O fenol em água foi simulado em 2 condições termodinâmicas diferentes: condições normais (298 K, 1 atm) e condições supercríticas (733 K, 440 atm). Nestas duas condições termodinâmicas

foram realizados cálculos do espectro de absorção utilizando métodos extensivos como o método semi-empírico INDO/CIS, o método *time-dependent* (TD) DFT (B3LYP) e Hartree-Fock (HF) e também o método pós HF CIS(D). Com exceção do método semi-empírico (que utiliza base mínima), os métodos TD e pós HF foram realizados utilizando-se um conjunto-base de Pople (6-31++G* para o fenol, e 6-31+G e 3-21G para a água). O deslocamento solvatocrômico obtido com o método INDO/CIS é mostrado abaixo para a condição normal.

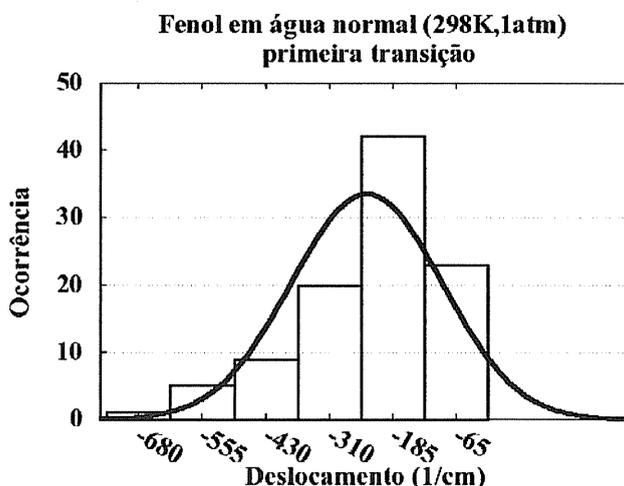


Figura 1. Deslocamento do primeiro estado excitado eletrônico do fenol em água em condição normal, utilizando INDO/CIS.

Conclusões

Os resultados para água em condições normais estão em acordo com os resultados experimentais. O deslocamento calculado para o fenol em água em condições supercríticas é aproximadamente metade do resultado para condições normais.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, ao RENAMI e à FAPESP.

¹ R.C. Barreto, Dissertação de Mestrado, USP, 2006

² K. Coutinho, *et al*, *Chem.Phys.Lett.* **369** (2003) 345.

³ H.C. Georg, K. Coutinho, S. Canuto, *J.Chem.Phys.* **126** (2007) 034507

⁴ S. Canuto, K. Coutinho, *Adv.QuantumChem.* **28** (1997) 89

⁵ C.M. Breneman, K.B. Wiberg, *J.Comp.Chem.* **11** (1990) 361

⁶ H.J.C. Berendsen, *et al*, *J.Phys.Chem.* **91** (1987) 6269

GRAPHENE COVERED BY AU NANOPARTICLES: ELECTRONIC AND STRUCTURAL PROPERTIES

Sabrina S. Carara¹ (PG)*, Hélio Chacham¹ (PQ), Ronaldo J. C. Batista¹ (PQ), scarara@fisica.ufmg.br

¹ Departamento de Física, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil

Keywords: graphene, Au nanoparticles, electronic structure of materials

Introduction

In the present work, we investigate electronic properties resulting of interaction of an Au₃₈ nanoparticle on a graphene layer, performing first-principles calculations. The nanoparticle is capped by methylthiol molecules and its geometry is fully optimized [1,2]. Our methodology is based on the density functional theory within the generalized gradient approximation and norm-conserving pseudopotentials as implemented in the Siesta code.

Results and Discussion

In our calculations, we found the minimum position of an Au₃₈ nanoparticle on a graphene sheet. The separation between the centre of nanoparticle and graphene layer found was about 10 angstroms. Isolated calculations of Au₃₈ nanoparticle and graphene layer showed no net spin polarization as well as the calculation of the system formed by graphene sheet with a nanoparticle on it. The total density of states on carbon atoms of graphene in the nanoparticle-graphene system was calculated, showing no changes near the Fermi level.

Investigations about the interaction of graphene layer with an Au₃₈ nanoparticle on it were made including a net charge in the system. The total density of states on carbon atoms of graphene in the charged nanoparticle-graphene system were calculated, showing changes near the Fermi level when a net charge is added or pulled back of the system. Figure 1 shows the case that a net charge equal to 0.0, 0.5, 1.0 e 2.0 electronic charge is added to the system.

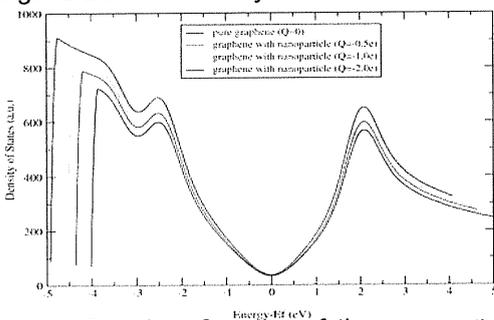


Figure 1. Density of states of the nanoparticle-graphene system when a net charge is added to the system.

Figure 2 shows the case that a net charge equal to 0.0, 0.5, 1.0 e 2.0 electronic charge is pulled back to the system.

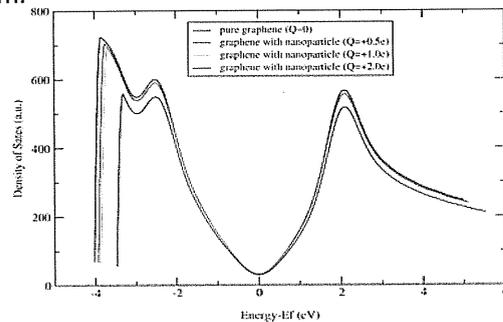


Figure 2. Density of states of the nanoparticle-graphene system when a net charge is pulled back to the system.

We observed an asymmetry in the curves of the Figures 1 and 2. The curves show us there be exist a difference to add or pull back charge of the system. Analyzing the total atomic charges of the charged or non-charged system we see that when a net charge is added to the system this charge is equally distributed between graphene layer and nanoparticle. When a net charge is pulled back of the system the biggest contribution comes of nanoparticle (approximately 70%). Probably this trend is responsible by the differences between the curves when we compare the same net charge being added or pulled back of the system.

Conclusion

We performed first-principles calculations to investigate electronic and structural properties resulting of interaction of an Au₃₈ nanoparticle with a graphene layer, finding an asymmetry when a net charge is added or pulled back of the system. The effect of applied electric fields on the electronic structure will also be investigated.

Acknowledgement

We acknowledge to Capes by the financing of this project.

¹ Garzón, I. L. et al. , *Nanotechnology* **2001**, *12*, 126.

² Batista, R. J. C. et al. , *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 116802.

ESTUDO DO CARÁTER ELÉTRON-DOADOR E ELÉTRON-ACEITADOR DE BIOMOLÉCULAS

Káthia Maria Honório (EACH - USP),

Paula Homem de Mello (UFABC),

Albérico Borges Ferreira da Silva (IQSC - USP)

Os principais objetivos deste trabalho foram estudar o caráter elétron-doador e elétron-aceitador de biomoléculas e obter uma escala de reatividade química, a partir de valores de E_{HOMO} e E_{LUMO} , que poderá ser empregada em estudos envolvendo reações de transferência de carga. Os cálculos foram realizados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade, com o funcional B3LYP e as bases 6-311G e 6-311+G. O método IEF/PCM foi utilizado para simular o meio aquoso. Comparando os resultados obtidos é possível verificar que não ocorreram variações significativas nos valores de energia total e energias dos orbitais HOMO e LUMO para as

moléculas estudadas. Afinidade eletrônica e potencial de ionização também foram calculados e pode-se observar uma alta correlação entre as aproximações utilizadas para determinar estes valores quando foi empregado o método IEF/PCM. Os mapas de contribuições atômicas para o HOMO do composto mais elétron-doador e para o LUMO do composto com maior caráter elétron-aceitador foram obtidos, tornando possível verificar os sítios que participarão em uma reação de transferência de carga.

CNPq

INVESTIGAÇÃO DA ADITIVIDADE DA ROTAÇÃO ÓTICA EM SISTEMAS COM MAIS DE UM CENTRO QUIRAL.

Renato V. da Silva^{1*} (PG), Benedetta Mennucci² (PQ) e Clarissa O. da Silva¹ (PQ)

¹ Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Km 07 da Rodovia BR 465, Seropédica – RJ – CEP 23890-000, Brasil.

² Dipartimento di Chimica e Chim. Ind., Università degli Studi di Pisa, via Risorgimento 35, Pisa, Itália.

* e-mail: renvisil@hotmail.com

Palavras Chave: rotação ótica; sistemas multiquirais.

Introdução

A rotação ótica (RO) desempenha um papel significativo na pesquisa de carboidratos, devido ao elevado número de centros quirais presentes nestes compostos, pode auxiliar na determinação de configurações absolutas dos compostos.

O desenvolvimento de métodos teóricos, especialmente quanto mecânicos, para a predição da RO é complexo por diferentes fatores. Os cálculos de RO são muito sensíveis ao nível de cálculo e dependem da geometria dos compostos¹. A seleção do método computacional e do conjunto de funções de base nos cálculos tem grande influência nos resultados de RO². Stephens et al.^{3,4} mostraram que cálculos DFT combinados com um apropriado conjunto de funções de base, com funções difusas incorporadas, rendem resultados mais confiáveis, quando comparados à metodologia Hartree-Fock (HF), para sistemas rígidos.

Os sacarídeos pelo contrário, são sistemas com grande variedade conformacional e muitos centros quirais, e conseqüentemente, a complexidade dos cálculos é amplificada.

Investigaremos, através de cálculos teóricos DFT, um possível caráter aditivo existente para a rotação ótica, para assim estudar a criação de protótipos para facilitar os cálculos de rotação ótica de compostos multiquirais como os sacarídeos.

Estão sendo investigados sistemas modelo com distâncias variadas entre seus dois centros quirais e com variação de configuração destes centros, em distintos níveis de cálculo. A partir destes sistemas, são construídos compostos monoquirais a partir da eliminação de 1 centro por vez. Sendo definido como erro percentual de aditividade(%erro) o valor:

$$\%_{\text{erro}} = \frac{\Delta RO \times 100}{RO_{(bi.)}} \quad \Delta RO = RO_{(bi.)} - [RO_{(monol.)} + RO_{(mono2.)}]$$

Sendo RO_(x) o valor da RO para cada composto.

Resultados e Discussão

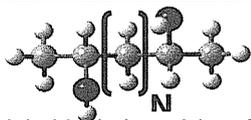


Figura 1: Modelo biquiral genérico. Onde N é o número de grupamentos CH₂ para cada modelo.

Na Figura 1 estão representados, genericamente, os modelos biquirais utilizados para o cálculo da RO em função de N.

Após a realização de cálculos de otimização de geometria para cada modelo, foram obtidos valores de rotação ótica([α]_D) para os modelos biquirais, com N variando de 2 a 5, e monoquirais através de cálculos realizados com o funcional híbrido B3LYP. Os valores do erro percentual(%erro), obtidos nos cálculos utilizando o conjunto de funções de base 6-31++G(d,p) está representado na Figura 2.

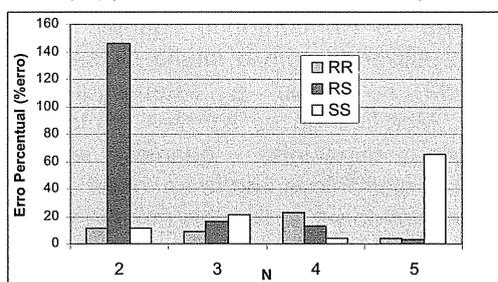


Figura 2: Erro percentual em função de N.

Foram omitidos os resultados de %erro para o modelo com configuração SR, pois o mesmo não apresentou atividade ótica.

Notou-se que com o distanciamento dos centros quirais, excluindo o resultado obtido para o modelo com configuração SS e N = 5, foram obtidos valores relativamente pequenos para o %erro.

Conclusões

A partir dos valores de %erro obtidos, podemos observar um certo caráter aditivo da RO para os modelos propostos, em função do distanciamento entre seus centros quirais. Porém é necessário a realização de cálculos com outros conjuntos de funções de base e posterior comparação dos resultados para confirmar este caráter. Investigações neste sentido estão em andamento.

¹ da Silva, C. O.; Mennucci, B. e Vreven, T. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8161-8164.

² Zhao, SL; Zhou; ZY; Wang, WJ e Ma, HK. *International Journal of Quantum Chemistry* **2007**, *107*, 1015-1026.

³ Stephens, P.J.; Devlin, F. J.; Cheeseman, J.R. e Frisch, M.J. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5356-5371.

⁴ Stephens, P.J.; Devlin, F. J.; Cheeseman, J.R. e Frisch, M.J. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1039-1046.

ESTUDO DO EFEITO ESPACIAL E ELETRÔNICO DE LIGANTES FOSFORADOS NA HIDROFORMILAÇÃO DO ESTIRENO UTILIZANDO CÁLCULOS HÍBRIDOS ONIOM

Roberta P. Dias¹ (PG)*, Willian R. Rocha (PQ)¹

I-Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM), Departamento de Química, ICEx, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, 31270-901

**robertadias@ufmg.br*

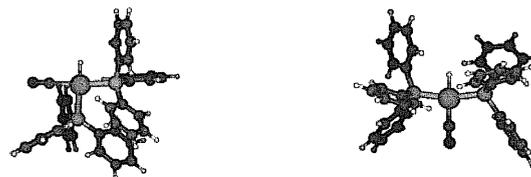
Palavras Chave: *Catálise homogênea, hidroformilação, ONIOM.*

Introdução

A hidroformilação (conversão de alquenos em aldeídos) homogênea de olefinas, catalisadas por metais de transição, representa um versátil meio para a produção de álcoois e aldeídos comercialmente importantes¹. Grande parte dos estudos em catálise homogênea hoje consiste na busca de catalisadores mais ativos e mais seletivos. Catalisadores de Rh contendo ligantes fosforados vem sendo utilizados com o intuito de se encontrar um controle na régio e estereoquímica dos produtos^{1,2}. Modificando os ligantes, tanto em suas propriedades espaciais, quanto em suas propriedades eletrônicas, pode-se obter uma nova gama de catalisadores, aplicáveis em diferentes tipos de reação, que requerem seletividade na formação de seus produtos³. Neste trabalho, a metodologia ONIOM⁴ foi utilizada com o objetivo de elucidar e quantificar o efeito dos ligantes nos principais passos do mecanismo de hidroformilação (inserção e carbonilação da olefina), utilizando o estireno como substrato e $\text{HRh}(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_{3-x}$ ($x=1,2$) como espécies cataliticamente ativas.

Resultados e Discussão

Cálculos ONIOM de duas camadas foram feitos, utilizando o funcional B3LYP na parte de alto nível e o campo de força UFF na camada de baixo nível (B3LYP:UFF). Cálculos no ponto, utilizando o método HF na camada de baixo nível (B3LYP:HF) também foram conduzidos, para se estudar o efeito eletrônico e espacial dos ligantes. Em todas as aproximações, funções de base 6-31G(d) foram utilizadas para os átomos do ligante e ECP do tipo LANL2DZ para o átomo de ródio, presentes na camada de alto nível. Os resultados mostram que a estabilidade relativa das espécies envolvidas, bem como as barreiras de ativação, é dependente da maneira como os efeitos do meio (incluídos na camada de baixo nível) são tratados. Como exemplo, a tabela 1 mostra como as energias relativas entre as espécies *cis* e *trans* do catalisador $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (Fig. 1) variam quando o efeito do meio é tratado de maneira diferente. O campo de força parece superestimar interações não ligadas do tipo (π -stacking), levando a uma inversão na estabilidade final.



cis - $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ *trans* - $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$
Figura 1. Possíveis catalisadores para a reação de hidroformilação do estireno.

Tabela 1. Energia das Diferentes Geometrias do Catalisador $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ em Kcal/mol.

	<i>Cis</i> - $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$	<i>Trans</i> - $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$
QM/MM (B3LYP/GEN:UFF)		
ΔE_{ONIOM}	0,00	1,24
ΔE_{QM}	3,52	0,00
ΔE_{MEIO}	0,00	4,76
QM/QM (B3LYP/GEN: HF/STO-3G)		
ΔE_{ONIOM}	3,02	0,00
ΔE_{QM}	3,84	0,00
ΔE_{MEIO}	0,00	0,82

Uma vez definida a metodologia adequada, os cálculos ONIOM foram utilizados para se avaliar o efeito dos ligantes nas reações de inserção do estireno na ligação Rh-H do catalisador e inserção de CO na ligação Rh-C do alquila metálico formado. Estes dados serão apresentados e discutidos, bem como o estudo da natureza das interações Metal-Ligante em alguns intermediários.

Conclusões

Os resultados obtidos até o momento nos permitem concluir que a seletividade da reação de hidroformilação do estireno, depende mais fortemente dos fatores espaciais do ligante do que fatores eletrônicos.

Agradecimentos

CAPES, CNPQ e FAPEMIG

¹ Rocha, W.R.. *J.Mol. Strct.* 2004, 677,2004.

² Torrent, M; Solà, M; Frenking G. *Chemical Reviews* 2000, 100,439.

³ Zuideima, E; Daura-Oller E; Carbó, J.J; Bo, C; van Leeuwen, P. W. N. *M. Organometallics*.2007,26,2234

⁴ Dapprich, S; Komarómi, I; Byun, K.S; Morokuma, K; Frish, M.J.J. *Mol. Strct.* 1999,461,1

INTERAÇÃO ENTRE AMODIAQUINA E BASES PURÍNICAS DO DNA: UMA ABORDAGEM TEÓRICA

José Maria Pires^{1*} (PQ), Valdemar Lacerda Júnior² (PQ), Adilson Beatriz³ (PQ) e Maria de Lara Palmeira de Macedo Arguelho⁴ (PQ) *piresufes@gmail.com

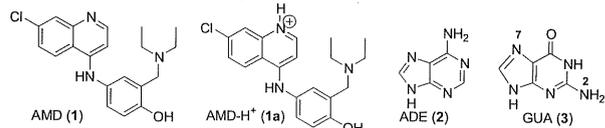
¹Departamento de Física-CCE-UFES; ²Departamento de Química-CCE-UFES; ³Departamento de Química-CCET-UFMS;

⁴Departamento de Química-CCET-UFES.

Palavras Chave: Amodiaquina; Reatividade; FMO; MEP

Introdução

Amodiaquina (AMD-1) é um dos quimioterápicos mais eficazes no combate à malária. No entanto, os efeitos tóxicos desse fármaco acabam restringindo seu uso terapêutico. Estudos indicam que a amodiaquina, assim como a cloroquina, possuem efeitos mutagênicos e genotóxicos^{1,2}. Em um trabalho recente³ relatamos o comportamento redox da amodiaquina na presença de DNA o qual sugere intercalação da droga na estrutura do DNA. Estudos adicionais mostraram formação de um aduto eletroativo entre a amodiaquina e guanina, mas não com a adenina em meio ácido³. Compostos que possuem alta eletrofilicidade reagem com macromoléculas biológicas nucleofílicas e, como resultado, podem ser carcinogênicos⁴. Com o objetivo de avaliar a reatividade entre AMD (1) com as bases purínicas adenina (ADE-2) e guanina (GUA-3), e sugerir possíveis estruturas para o aduto formado realizamos um estudo teórico baseado em algumas propriedades globais (μ , η e ω , obtidas através das energias de HOMO e LUMO de cada composto), dos MEPs (Mapas de Potencial Eletrostático) e comparação entre as energias dos possíveis adutos.



Resultados e Discussão

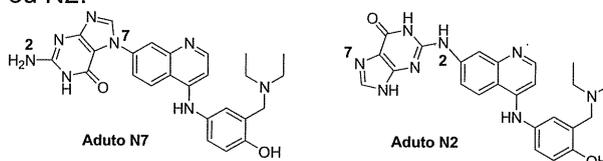
As geometrias da AMD (1), AMD-H⁺ (1a), ADE (2) e GUA (3) foram otimizadas usando o programa Gaussian 03 com o modelo B3LYP/6-31G(d). As energias de HOMO e LUMO foram obtidas em B3LYP/6-31+G(d,p). Os MEPs foram obtidos a partir das estruturas otimizadas usando o programa GaussView3.0 em B3LYP/6-31G(d). Para comprovar a observação experimental que AMD (1) reage com GUA (3) e não com ADE (2) analisamos as propriedades globais: potencial químico eletrônico (μ), a dureza química (η) e a eletrofilicidade global (ω), Tabela 1. Como observado, a AMD-H⁺ (1a) é um excelente eletrófilo (alto valor de μ em módulo, baixo valor de η e alto valor de ω), e a GUA (3), de forma contrária o melhor nucleófilo. Sabendo que a GUA (3) age como nucleófilo e a AMD-H⁺ (1a) como eletrófilo (neste caso usamos a AMD protonada, pois o meio é ácido, o que de fato aumenta muito sua eletrofilicidade), propomos duas

Tabela 1. Propriedades Globais (μ , η e ω)

Composto	HOMO	LUMO	μ	η	ω
1a	-0,3208	-0,2109	-0,2659	0,1099	8,75
1	-0,2083	-0,0627	-0,1355	0,1456	1,72
2	-0,2310	-0,0337	-0,1324	0,1973	1,21
3	-0,2241	-0,0279	-0,1260	0,1962	1,10

Valores de HOMO-LUMO, μ e η em au; valores ω em eV

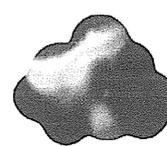
possíveis estruturas para o aduto formado, diferindo pela posição da GUA (3) que ataca a AMD-H⁺ (1a), N7 ou N2.



Para decidir qual a posição de ataque favorecida, N7 ou N2, utilizamos a energia associada às estruturas de mínimo dos dois adutos e os MEPs. A diferença de energia entre os dois adutos é mínima, sendo o aduto N7 0,29 kcal/mol menor. Já os MEPs forneceram informações valiosas, pois mostra claramente que na GUA (3) existe densidade eletrônica localizada em N7 (potencial em vermelho), ao contrário do observado para N2 (potencial em azul).



AMD-H⁺ (1a)



GUA (3)

No momento está em andamento um estudo mais detalhado baseado nas propriedades locais e na cinética de reação (estado de transição e IRC) para definir de forma mais segura qual o aduto formado.

Conclusões

As propriedades globais (μ , η e ω) mostraram ser capazes de fornecer informações valiosas sobre a reatividade entre AMD (1) e as bases purínicas ADE (2) e GUA (3). Dois possíveis adutos formados foram propostos. Através do MEP da GUA (3) se pode obter uma informação a respeito de qual a posição de ataque é favorecida, no caso, N7.

Agradecimentos

PPGFIS-UFES, PPGQUI-UFES e CAPES

¹Chatterjee, T.; Mukhopadhyay, A.; Khan, K. A.; Giri, A. K. *Mutagenesis*, **1998**, *13*, 619.

²Snyder, R. D.; Ewing, D.; Hendry, L. B. *Mutat. Res.* **2006**, *609*, 47.

³Arguelho, M. L. P. M.; Alves, J. P. H.; Stradiotto, N. R. In: Resumos da 27^a. RA da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de Química, **2004**, Salvador, BA.

⁴Chung, F. L.; Roy, K. R.; Hecht, S.S. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 14.

SIMULAÇÃO DE PEPTÍDEOS EM BICAMADAS LIPÍDICAS: BUSCA PELA MELHOR INTERAÇÃO PEPTÍDEO/BICAMADA

Carlos A. Fuzo* (PG), Eduardo A. Ribeiro (IC), Léo Degreve (PQ)

Grupo de Simulação Molecular, Dept. Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, SP, Brasil.

*cafuzo@usp.br

Palavras Chave: Peptídeos antimicrobianos, indolicidina, interação com bicamadas de DPPC, simulação molecular.

Introdução

Os mecanismos propostos para a ação dos peptídeos antimicrobianos são baseados em modelos genéricos que não devem expressar a realidade das interações entre os peptídeos e as membranas. Uma ferramenta que vem sendo aprimorada cada vez mais para buscar informações tanto a respeito do comportamento de pequenas moléculas quanto de macromoléculas é a simulação molecular. As técnicas de simulação molecular estão permitindo aprimorar os modelos e torná-los realísticos. Nas simulações realizadas em sistemas onde se conhece, por meios de técnicas experimentais, a orientação do peptídeo na membrana parte-se de uma configuração inicial com o peptídeo já inserido na mesma, na orientação indicada pelos experimentos. Quando tal informação não está disponível, a simulação é realizada com o peptídeo locado no solvente próximo à bicamada e observa-se sua migração e inserção na bicamada. No entanto, esse tipo de simulação requer grande tempo de cálculo para que ocorra a aproximação, inserção e relaxação do peptídeo. Neste trabalho uma técnica de rápido aquecimento/resfriamento foi utilizada para buscar mais rapidamente a aproximação e a inserção. Os estudos estão sendo conduzidos com o programa GROMACS e o peptídeo antimicrobiano indolicidina. Primeiro, foi verificado se uma bicamada de DPPC hidratada suporta um rápido aquecimento/resfriamento sem que haja grandes mudanças estruturais.

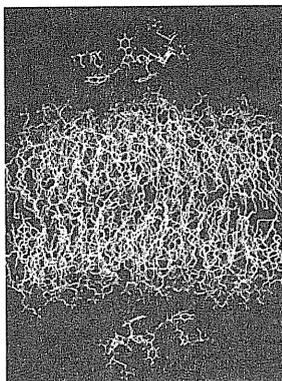


Figura 1. Estrutura inicial do sistema contendo dois peptídeos IND e a bicamada. As moléculas de água foram removidas para melhor visualização dos peptídeos.

Finalmente, foi realizada a simulação do peptídeo IND perto da bicamada, com o esquema da figura 1, utilizando a mesma técnica.

Resultados e Discussão

Na simulação da bicamada, aumentou-se a temperatura linearmente de 323 para 400 K em 100 ps. Depois, a temperatura foi reduzida para 323 K de 100 ps até 1000 ps para o relaxamento da estrutura. Ao final da simulação parâmetros, tais como área por lipídeo e distribuição dos átomos na direção perpendicular ao plano da bicamada voltaram aos valores obtidos em 323 K. A simulação na presença do peptídeo foi realizada por 10 ns (10 ciclos de aquecimento/resfriamento). As energias de interação do peptídeo A na simulação à temperatura constante (323K) e com o rápido aquecimento/resfriamento de temperatura encontram-se na figura 2. Pode-se verificar que em 5 ns o peptídeo interage com a membrana com energias ($-2000 \text{ kJ.mol}^{-1}$) que são alcançadas apenas em 50 ns na simulação à temperatura constante. O mesmo comportamento é observado para o peptídeo B.

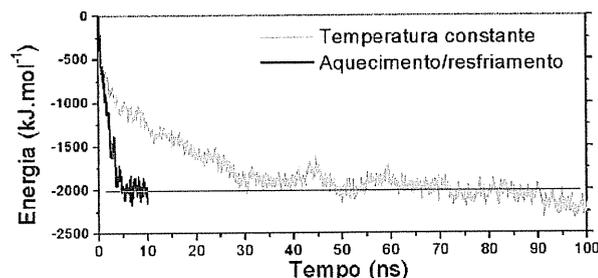


Figura 2. Energia de interação entre o peptídeo e bicamada.

Conclusões

Os resultados e comparações com as simulações à temperatura constante estão mostrando que o método é viável diminuindo os tempos de cálculo em 90%. Assim, o sistema onde ocorre uma maior interação peptídeo/membrana pode ser posteriormente simulado à temperatura constante para a análise das interações peptídeo/membrana.

Agradecimentos

Fapesp
CNPq

ESTUDO DO MECANISMO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO ÁCIDO ETANÓICO UTILIZANDO BORO-HIDRETO DE SÓDIO E UM ELETRÓFILO.

José Carlos Barreto de Lima^{1*} (PG), Nelson Henrique Morgon¹ (PQ)

*jlima@iqm.unicamp.br

¹DFQ-IQ-UNICAMP, CP 6154, CEP 13084-862, Campinas, SP.

Palavras Chave: mecanismo de reação, redução de ácido carboxílico, método CBS-QB3.

Introdução

O borohidreto de sódio não reduz o ácido carboxílico a álcool, entretanto a adição de um eletrófilo permite esta reação¹. Um método bem preciso para estes estudos é o CBS-QB3, um método composto que obtém a estrutura otimizada e as frequências com B3LYP utilizando o conjunto de base CBSB7. Posteriormente a energia é calculada em níveis superiores como MP2 (conjunto de base CBSB3), MP4 (conjunto de base CBSB4) e CCSD(T) (conjunto de base 6-31+G(d')), além de incluir correções empíricas.

Esta metodologia foi utilizada no estudo, em fase gasosa, da redução do ácido etanóico a etanol com o agente redutor BH_4^- e o H_2SO_4 como eletrófilo. Num trabalho anterior² foi realizado um estudo da primeira etapa da reação, onde foi proposto um estado de transição através do método QST2. No trabalho atual estudou-se a segunda etapa da reação. Os cálculos foram realizados utilizando-se o programa GAUSSIAN 98 (G98).

Resultados e Discussão

Foi realizada uma validação para determinar o melhor método dentre CBS-QB3, G2 e G3 na obtenção da afinidade por próton (AP).

As reações estudadas através dos três métodos, comparando com espécies que possuam semelhanças com os compostos da segunda etapa (BH^- , BH_2^- , BO^- , $\text{C}_3\text{H}_8\text{B}^-$, HSO^- , HSO_4^- , HS^- , S_2^- e S^-), não apresentaram variação significativa entre os valores experimentais³ e calculados de AP, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1: Valores do desvio absoluto médio (σ_{abs}) e do desvio padrão (σ_{rms}), em relação aos valores experimentais, obtidos com os métodos CBS-QB3, G2 e G3 no cálculo da AP.

	CBS-QB3	G2	G3
σ_{abs}	8	7	8
σ_{rms}	3	3	3

Entretanto, a análise da média do tempo de CPU gasto mostrou que o método CBS-QB3 ($T_{\text{CPU-médio}}$

$=318,8$ s) foi 70% mais eficiente que o método G2 ($T_{\text{CPU-médio}}=1109,9$ s) e 40% mais eficiente que o método G3 ($T_{\text{CPU-médio}}=528,6$ s).

Dessa forma, o método CBS-QB3 foi escolhido para a realização dos cálculos. Realizou-se um estudo de dois possíveis mecanismos para a segunda etapa, onde ocorre a abstração do hidrogênio do H_2SO_4 por um dos oxigênios do $\text{H}_3\text{CCOOBH}_3^-$. Numa das propostas o H é abstraído pelo oxigênio livre (espécie 1), e na outra pelo outro oxigênio (espécie 2) (Figura 1).

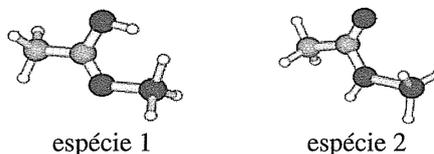


Figura 1: Espécies dos prováveis mecanismos para a segunda etapa da reação estudada.

O cálculo com CBS-QB3 para a espécie 1 resultou em uma AP=1336,78 kJ/mol, enquanto que para a espécie 2 uma AP=1264,05 kJ/mol; a AP calculada do H_2SO_4 foi de 1289,68 kJ/mol. Portanto, a espécie 1 apresentou maior valor de AP em relação à espécie 2 e ao H_2SO_4 .

Devido a estes resultados este trabalho propõe que o hidrogênio do ácido é abstraído pelo oxigênio livre do $\text{H}_3\text{CCOOBH}_3^-$ para depois ser liberado como H_2 .

Conclusões

O estudo da afinidade por próton obtido com o método CBS-QB3 foi mais eficiente que com os métodos G2 e G3. A utilização deste método para estudar a segunda etapa da redução do ácido etanóico possibilitou um melhor entendimento do mecanismo da reação. Estudos das outras etapas em andamento.

Agradecimentos

Ao CNPq (135415/2005-5, 471159/2006-9 e 305325/2006-0) e à FAPESP (2006/04228-2).

¹Haldar, P.; Guin, J.; Ray, J. K. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 1071;

²Lima, J. C. B.; Morgon, N. H. Livro de Resumos do XIII RASBQ 2007, 154;

³<http://webbook.nist.gov/chemistry/>,

2007.

ESTUDO QUÍMICO QUANTICO E MULTIVARIADO SAR DE DERIVADOS DA ARTEMISININA SOLÚVEIS EM ÁGUA

Helieverton G. de Brito (IC)*, Ricardo M. de Miranda (PG), Ruth O. de Almeida (IC), Eliege B. Costa (PG), Maycon da S. Lobato (PG), Marcos A. B. dos Santos (PG), Antonio F. de Figueiredo (PG), Fabio J. B. Cardoso (PG), Fabio M. Rosa (IC), Alexandre de A. Maciel (PG), Williams J. da C. Macedo (PG), José C. Pinheiro (PQ). helievertonbrito@yahoo.com

Laboratório de Química Teórica e Computacional, Departamento de Química, Instituto de ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CP 101101, CEP 66075-110, Belém, PA, Amazônia, Brasil.

Palavras Chave: Artemisinina, HF/6-31G**, Reconhecimento Padrão, MEP

Introdução

A Malária é a terceira maior doença parasitária que mais mata no mundo. Estima-se que ao ano ocorram 300 a 500 milhões de casos e destes 1.5 a 2.7 milhões de pessoas morram devido a infecção por malária. Cerca de 40% da população vive em áreas endêmicas em todo mundo. Os tratamentos usados no combate à malária são principalmente quinino, cloroquina e mefloquina, que apresenta resistência por parte do vetor. A artemisinina, bem como seus derivados, vem sendo estudada, experimental e computacionalmente como uma droga promissora no combate da malária *falciparum*. A Artemisinina é um produto natural isolado da planta *Artemisia Annu L.* de origem chinesa que é usada na medicina tradicional daquele país no tratamento de aproximadamente 54 espécies de doenças. A estrutura da artemisinina é mostrada na figura 1.

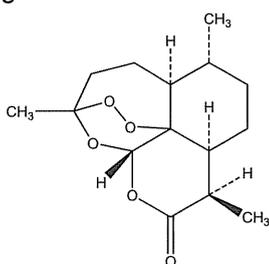


Figura 1: estrutura da artemisinina.

Neste trabalho, foi realizado, o estudo químico quântico e multivariado de 16 compostos derivados da artemisinina (conjunto treinamento), reportados na literatura apresentando diferentes graus de atividades antimalariais contra *p.falciparum* resistentes a mefloquina. Posteriormente utilizou-se as informações

obtidas com o conjunto treinamento e aplicou-se a um conjunto teste, 15 compostos, com intuito de verificar possíveis atividades antimalariais.

Resultados e Discussão

Inicialmente as moléculas do conjunto treinamento foram submetidas à otimização com o método HF/6-31G**, em seguida realizou-se a análise multivariada com os métodos de reconhecimento padrão (PCA, HCA, KNN e SIMCA) nestes compostos treinamento. Os descritores, LUMO+1, HE, MAXDN e ALOGS-logs, foram os responsáveis pela separação destes compostos, em mais ativos e menos ativos. Análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de cluster (HCA) foram os métodos usados na separação. Os métodos de reconhecimento padrão KNN e SIMCA foram aplicados ao conjunto treinamento, para em

seguida serem usados na predição dos compostos do conjunto teste, em mais ativos e menos ativos. Observou-se uma boa concordância dos resultados obtidos, onde se verificou que entre os 15 compostos do conjunto treinamento 7 foram indicados como mais ativos por todos os métodos. Foram construídos mapas de potencial eletrostático (MEP) para todos os compostos com intuito de aumentar a confiabilidade do método. O MEP da artemisinina juntamente com o derivado 15 do conjunto teste é mostrado na figura 2, onde se observa concordância na região de maior atividade, o que ajuda no indicativo da presença de atividade para o composto.

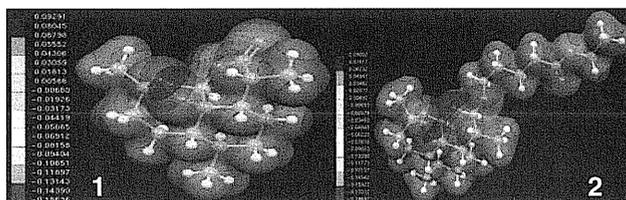


Figura 2. Mapas de potencial eletrostático da artemisinina e derivado 15 do conjunto teste.

Conclusões

A aplicação de métodos químicos quânticos juntamente com análise multivariada, pode ser uma boa proposta no planejamento de novos fármacos com atividades biológicas, onde podem observar através de mais este entre tantos trabalhos, que podem ser encontrados na literatura do mundo todo, pois isto vem sendo alvo de estudos de muitos cientistas.

Agradecimentos

Ao LQTC pelo suporte físico e científico e ao CNPQ pelo suporte financeiro.

- 1 - Pinheiro, J. C., Ferreira, M.M.C., Romero, O.A.S., Antimalarial activity of dihydroartemisinin derivatives against *P. falciparum* resistant to mefloquine: a quantum chemical and multivariate study. *Journal of Molecular Structure* (Theochem) 572 (2001) 35-44.
- 2 - Cardoso, F.J.B., Figueiredo, A.F., Lobato, M.S., Miranda, R.M., Almeida, R.C.O.A., A Study on Antimalarial Artemisinin derivatives using MEP maps and Multivariate QSAR. *Journal of Molecular Modeling*, aceito 2007.
- 3 - Cardoso, F.J.B., Costa, R.B., Figueiredo, A.F., Barbosa, J.P., Jr, I.N., Pinheiro, J.C., Romero, O.A.S. Modeling Artemisinin Derivatives with Potent Activity against *P. falciparum* Malaria with Ab Initio and PLS Methods. *Internet Electronic of Molecular Design* 2007, 6.
- 4 - Ferreira, M.M.C., Multivariate QSAR, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol.13, No.6, 742-753, 2002.

ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO ENTRE DIODETO DE SAMÁRIO E MONOHALOETANOS EM FASE GASOSA.

Tácito D. F. Leite^{1,2}(PQ), José Divino dos Santos¹ (PQ), João B. Lopes Martins³ (PQ)*. lopes@unb.br.

¹ Universidade Estadual de Goiás (UEG), CET, Campus BR 153, km 98, CP 459, Anápolis, GO, CEP 75001-970

² Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET) de Goiás, Rua 75, n. 46, Centro, Goiânia, GO, CEP 74055-110

³ Universidade de Brasília, Laboratório de Química Computacional, IQ, CP 4478, Brasília, DF, CEP 70904-970

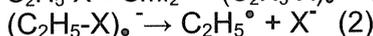
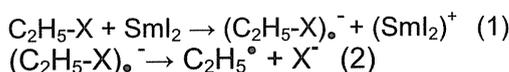
Palavras Chave: diodeto de samário, haloetanos

Introdução

Diodeto de samário (SmI_2) é um reagente seletivo de transferência de elétron, o qual promove uma série importante de reações de redução em síntese de produtos naturais.¹

A redução de hidrocarbonetos insaturados, em solvente água-amina, foi recentemente estudada.²

Neste trabalho as seguintes reações foram calculadas, em fase gasosa, utilizando-se métodos de estrutura eletrônica, para $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$.



Na primeira reação (1) ocorre um ânion-radical, o qual poderá se decompor (2) resultando em radical etila. Os reagentes e produtos desta reação foram estudados em nível Hartree-Fock e de Funcional de Densidade (B3LYP). Os cálculos foram realizados com o programa Gaussian03. As estruturas foram otimizadas utilizando dois conjuntos de funções de base: 6-31++G(2df,2pd) e 6-311++G(2df,2pd). Para o samário foi usado o pseudopotencial SDD.

Resultados e Discussão

Os valores de ΔE obtidos para a reação 1 indicam que a mesma é endotérmica, nos dois estados investigados (dubleto e quarteto) (Tabela 1). Os resultados B3LYP e HF apresentam valores significativamente próximos, excetuando o caso do bromo.

Tabela 1. Variação de energia (kcal/mol) para a reação 1. Apenas mostrado o estado dubleto.

*	RHF (a)	RHF (b)	B3LYP (a)	B3LYP(b)
F	181,4	180,6	171,5	170,8
Cl	179,9	179,4	169,8	169,4
Br	179,1	141,7	168,6	143,6

(a) 6-31++G(2df,2pd). (b) 6-311++G(2df,2pd)

Estes resultados estão em concordância com cálculos de Bertran et al.³ para a transferência dissociativa de elétrons envolvendo haletos de perfluorometila. Os resultados obtidos mostram que o esquema de contração 6-311 aumenta a diferença entre os halogênios. No caso dos estados quartetos, para a reação 1, a faixa de ΔE calculada foi de 200-250 kcal/mol.

Na formação do radical etila (reação 2), cálculos para os estados dubletos e com a base RHF/6-31++G (2df,2pd) são mostrados na Figura 1. O melhor átomo de saída é o Br, o "mais mole" (Teoria HSAB), dentre os analisados, tendo a menor eletronegatividade (3,0) e o maior raio iônico (196 pm)

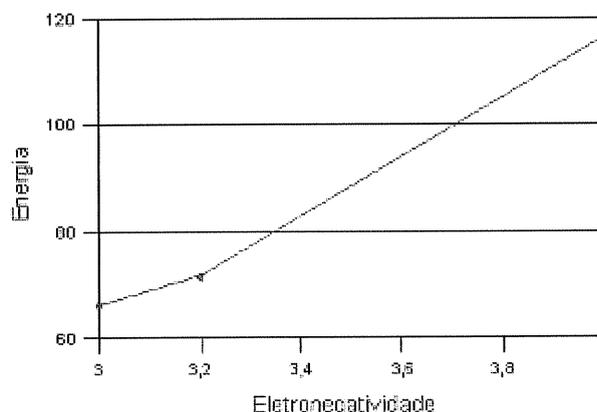


Figura 1. Variação da energia da reação 2 com a eletronegatividade do halogênio.

Conclusões

Os resultados mostram que tanto o método HF quanto o funcional híbrido B3LYP têm o mesmo comportamento para a base mais estendida, na reação com o SmI_2 . A análise do ΔE mostra uma relação quase linear com a eletronegatividade.

Agradecimentos

CNPq, Finatec e UnB.

¹ Edmonds, D. J.; Johnston, D. e Procter, D. J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3371.

² Dahlén, A.; Nilsson, Å. e Hilmersson G. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1576.

³ Bertran, J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9576.

INTENSIDADES FUNDAMENTAIS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO, CALCULADAS ATRAVÉS DO MODELO CCFDF E DE CARGAS E DIPOLOS ATÔMICOS CHELPG.

Thiago C. F. Gomes*¹ (PG), Luciano N. Vidal¹ (PG), Roy E. Bruns¹ (PQ), Pedro A. M. Vazquez¹ (PQ)

¹ – DFQ - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), CP 6154, CEP 13084-862

*tgomes@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Intensidades, Infravermelho, CCFDF, CHELPG, QTAIM, fluoroclorometanos.

Introdução

O modelo CCFDF, proposto por Bruns e cols.¹ permite calcular e interpretar as intensidades de absorção no infravermelho em termos de alterações na distribuição de densidade eletrônica durante as vibrações moleculares. Estas alterações são analisadas em termos de contribuições de carga, fluxos de cargas e fluxos de dipolos atômicos que, de acordo com o modelo CCFDF, compõem os tensores polares atômicos cuja justaposição, após ser projetada em coordenadas normais, resulta nas derivadas do momento dipolar molecular em relação aos modos normais, cujo quadrado é proporcional às intensidades fundamentais. Os fluxos de carga e os fluxos de dipolo são obtidos através de derivadas numéricas das cargas e dos dipolos atômicos respectivamente. Neste estudo, as cargas e dipolos atômicos são calculados através do método ChelpG (de sua sigla em inglês Charges from Electrostatic Potential - Grid), utilizando o programa GAUSSIAN 03 (D. 02), e as derivadas numéricas das cargas e dipolos atômicos são obtidas utilizando uma versão do programa PLACZEK extendida para o cálculo de intensidades no infravermelho segundo o modelo CCFDF.

Foram estudadas as intensidades de bandas fundamentais de absorção no infravermelho, e as respectivas contribuições de cargas, fluxos de carga e fluxos de dipolo para um conjunto de doze fluoroclorometanos.

Resultados e Discussão

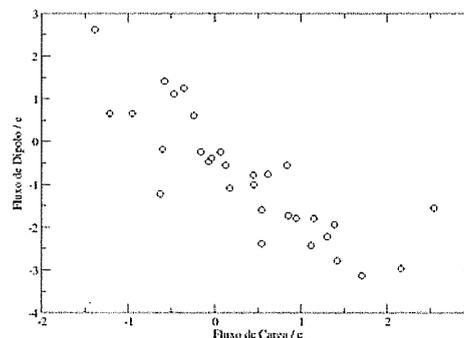
As intensidades fundamentais na região do infravermelho calculadas os fluoroclorometanos de acordo com o modelo CCFDF e utilizando cargas e dipolos atômicos ChelpG são apresentadas na Tabela 1, para três das doze moléculas estudadas. Estas intensidades mostram boa concordância com os resultados obtidos por Bruns e cols.¹ utilizando cargas QTAIM (Quantum Theory Atoms in Molecules) e também com as intensidades analíticas obtidas no nível de teoria MP2 / 6-311++G(3d,3p), exceto para o tetraflúormetano, para a o qual as intensidades calculadas segundo o modelo CCFDF/ChelpG (com deslocamentos das posições nucleares de 0.01 Å) estão muito distantes das intensidades analíticas no nível MP2 / 6-311++G(3d,3p).

Tabela 1. Intensidades de absorção na região do infravermelho (em km/mol) para três fluoroclorometanos obtidas através dos modelos CCFDF/ChelpG, CCFDF/QTAIM, analiticamente no nível MP2 e intensidades experimentais.

CH ₄	Chelpg	QTAIM	MP2	Experimental
ν_i (cm ⁻¹)				
3019 (F2)	54.8	45.9	54.4	68.8
1306 (F2)	30.3	28.8	30.8	34.2
CF ₄				
1281 (F2)	849.5	1194.9	1215.2	1259.9
632 (F2)	27.1	10.5	10.5	13.7
CCl ₄				
776 (F2)	408.0	400.4	408.1	322.0
314 (F2)	0.4	0.4	0.4	20.0

* Conjunto de funções base: 6-311++G (3d,3p).

Figura 1. Fluxo de dipolo versus fluxo de carga para os modos normais dos fluoroclorometanos.



Conclusões

Os resultados referentes às contribuições do modelo CCFDF sugerem uma correlação estatística negativa entre o fluxo de carga e o fluxo de dipolo referente a cada modo normal de vibração, fato que já foi verificado utilizando cargas e dipolos atômicos QTAIM¹.

Agradecimentos

T.C.F.G e L.N.V. agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas, de mestrado e doutorado respectivamente (processos 132571/2006-4 e 141888/2004-0).

¹Viçoso, J. S.; Haiduke, R. L. A. e Bruns, R. E., *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 4839.

ESTUDO DA DEPENDÊNCIA DAS CONTRIBUIÇÕES CCFDF EM FUNÇÃO DA MAGNITUDE DO DESLOCAMENTO DAS COORDENADAS NUCLEARES.

Thiago C. F. Gomes*¹ (PG), Luciano N. Vidal¹ (PG), Roy E. Bruns¹ (PQ), Pedro A. M. Vazquez¹ (PQ)

1 – DFQ - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), CP 6154, CEP 13084-862

* tgomes@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Intensidades, Infravermelho, CCFDF, CHELPG, QTAIM, fluoroeloclorometanos.

Introdução

O modelo CCFDF, proposto por Bruns e cols.¹ permite calcular e interpretar as intensidades de absorção no infravermelho em termos de alterações na distribuição de densidade eletrônica durante as vibrações moleculares. Estas alterações são analisadas em termos de contribuições de carga, fluxos de cargas e fluxos de dipolos atômicos que, de acordo com o modelo CCFDF, compõem os tensores polares atômicos cuja justaposição, após ser projetada em coordenadas normais, resulta nas derivadas do momento dipolar molecular em relação aos modos normais, cujo quadrado é proporcional às intensidades fundamentais. Os fluxos de carga e os fluxos de dipolo são obtidos através de derivadas numéricas das cargas e dos dipolos atômicos respectivamente. As cargas e dipolos atômicos foram obtidos utilizando o método ChelpG², a partir da densidade MP2/6-311++G(3d,3p). A utilização de deslocamentos das coordenadas nucleares de 0.01 Å para o cálculo numérico das intensidades e contribuições CCFDF, em um trabalho anterior envolvendo fluoroeloclorometanos, pode ser a origem do grande desvio nas intensidades obtidas para o tetraflúormetano, em relação às intensidades analíticas no nível de teoria MP2/6-311++G(3d,3p). Esta observação motivou o estudo da dependência das contribuições e intensidades fundamentais CCFDF em função da magnitude dos deslocamentos das coordenadas nucleares, utilizados para calcular numericamente estas propriedades. Este estudo é de grande importância no contexto CCFDF e no cômputo de derivadas numéricas em geral.

Resultados e Discussão

Foram realizados estudos para água, amônia e doze fluoroeloclorometanos, utilizando deslocamentos das coordenadas cartesianas nucleares de 0.01, 0.005, 0.002, 0.001, 0.0005, 0.0002, e 0.0001 Å. A Figura 1 ilustra o efeito do tamanho do deslocamento das coordenadas nucleares sobre as contribuições CCFDF para a molécula de amônia. Esta figura é representativa das observações gerais feitas para as contribuições CCFDF dos modos normais das outras moléculas estudadas.

Observa-se que conforme diminui-se o tamanho dos deslocamentos, as contribuições de fluxo de carga e de fluxo de dipolo convergem para um valor constante, enquanto que a contribuição de carga e a derivada total do momento dipolar em relação à coordenada normal não se alteram. Além disso, a variação no fluxo de carga e no fluxo de dipolo, em função do tamanho do deslocamento, é sempre complementar, ou seja, a soma destas contribuições é invariante ao tamanho dos deslocamentos das coordenadas nucleares.

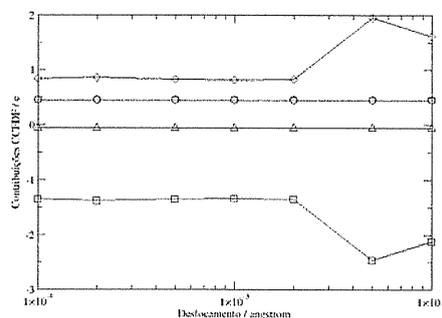


Figura 1. Contribuições de carga (círculos), fluxo de carga (quadrados), fluxo de dipolo (losangos) e derivada do momento dipolar molecular total em relação à coordenada normal (triângulos) do modo de estiramento simétrico (A1) da amônia, em 3337 cm⁻¹.

Conclusões

O fato da contribuição de carga não se alterar é uma decorrência do modelo CCFDF, enquanto que a não alteração da derivada total do momento dipolar em relação à coordenada normal se deve à restrição utilizada, que obriga o momento dipolar molecular ChelpG ser igual ao momento dipolar molecular MP2/6-311G(3d,3p).

Agradecimentos

T.C.F.G e L.N.V. agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas, de mestrado e doutorado respectivamente (processos 132571/2006-4 e 141888/2004-0).

¹Viçoso, J. S.; Haiduke, R. L. A. e Bruns, R. E., *J. Phys. Chem. A.* **2006**, *110*, 4839. ²Breneman C. M.; Wiberg K. B., *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361.

MODELAGEM DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE DE ÉSTERES DE FOSFATO CATALISADA POR COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS.

Ana Carolina Roma^{1*} (PG), Maryene A. Camargo² (PG), Ademir Neves² (PQ), Ricardo L. Longo¹ (PQ).
*acroma UFPE@hotmail.com

¹ Laboratório de Química teórica e Computacional, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50.740-540 Recife – PE, Brasil.

² Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Trindade, 88040-900 Florianópolis – SC, Brasil.

Palavras - Chave: Complexos de lantanídeos, catálise, clivagem hidrolítica.

Introdução

Existe grande interesse no desenvolvimento de modelos funcionais para metaloenzimas hidrolíticas como agentes específicos de clivagem de ácidos nucleicos. Compostos modelo de diésteres de fosfato têm sido utilizados para modelar a catálise da reação de clivagem do DNA com complexos de íons lantanídeos. Complexos de Gd(III), Eu(III) e La(III) foram sintetizados e tiveram suas estruturas e propriedades cinéticas determinadas. Estes resultados experimentais demonstraram que o complexo de Gd(III) revelou pronunciada ação catalítica na clivagem do DNA e foi altamente eficiente na hidrólise do substrato bis(2,4-dinitrofenil) fosfato (2,4-BDNPP), em que as duas hidrólises puderam ser medidas separadamente, sendo a primeira muito mais rápida que a segunda, e a segunda hidrólise mostrou-se independente da concentração do complexo. Métodos *ab initio* e semi-empíricos estão sendo empregados na determinação da estrutura e atividade catalítica do complexo $[Gd(L)(H_2O)_3(NO_3)](NO_3)_2$ na hidrólise do substrato 2,4-BDNPP.

Resultados e Discussão

O complexo $[Gd(L)(H_2O)_3(NO_3)]^{2+}$ e o substrato 2,4-BDNPP (figura 1) foram modelados com os métodos Sparkle/AM1 e RHF/3-21G/ECP(4f), em que os elétrons 4f estão inclusos no caroço.

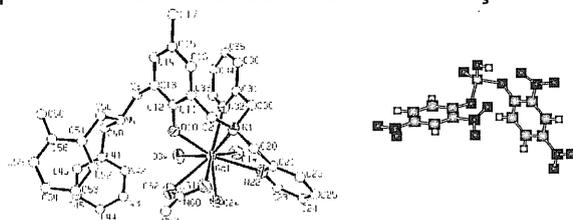


Figura 1. Estruturas do $[Gd(L)(H_2O)_3(NO_3)]^{2+}$ e do substrato 2,4-BDNPP.

Para o complexo de Gd(III), a comparação entre as estruturas calculadas e a cristalográfica indica que o método *ab initio* forneceu resultados em melhor concordância que o método semi-empírico. De fato, na figura 2, a sobreposição das estruturas cristalográfica e *ab initio* ilustra esta concordância.

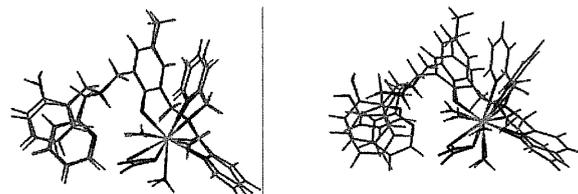


Figura 2. Superposição das estruturas cristalográfica e calculadas RHF (esquerda) e Sparkle/AM1 (direita).

As estruturas iniciais para a modelagem da catálise foram obtidas pela substituição do ligante nitrato pelo 2,4-BDNPP nas formas neutra e desprotonada (aniônica). Foram testadas diversas posições e formas de coordenação, com o objetivo de determinar as mais estáveis e prováveis. Uma destas estruturas está ilustrada na figura 3.

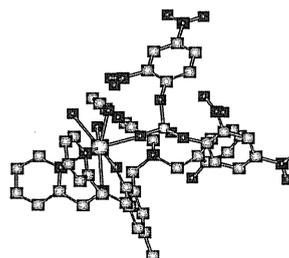


Figura 3. Estrutura calculada RHF do 2,4-BDNPP desprotonado coordenado ao $[Gd(L)(H_2O)_3]^{3+}$.

Note que, apesar de volumoso, o substrato 2,4-BDNPP coordena-se fortemente ao íon Gd(III), com três moléculas de água de coordenação próximas ao sítio de hidrólise. A partir destas estruturas, as moléculas de água estão sendo aproximadas do grupo fosfato do 2,4-BDNPP utilizando o método de coordenada de reação, na tentativa de se obter a estrutura do estado de transição. A hidrólise do 2,4-BDNPP isolado também está sendo realizada, de tal maneira a permitir que seja determinada a ação catalítica do complexo.

Conclusões

A superfície de energia potencial da hidrólise do 2,4-BDNPP coordenado ao complexo está sendo explorada com o método Sparkle/AM1 devido à alta demanda computacional do método RHF.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FINEP, PADCT, RENAMI.

A THEORETICAL STUDY OF THE VIBRATIONAL SPECTRUM OF MALEIMIDE.

Eduardo C. Aguiar* (PG), João B. P. da Silva (PQ) e Mozart N. Ramos (PQ).

Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife (PE), Brazil.

*castro.eduardo@gmail.com

Keywords: Maleimide, Vibrational spectrum, Ab Initio.

Introduction

Maleimide (Figure 1) and its N-derivatives have been employed in a variety of photochemical applications, which are based on their electron accepting properties. Woldbaek et al¹ have studied the vibrational spectra of maleimide and N-D maleimide. In general, this study has been successful by performing the vibrational assignments of the normal modes of these compounds. In spite of this, the agreement between observed and calculated (using molecular force field) frequencies for the in-plane bending modes has been only satisfactory and certain large discrepancies remained for the out-of-plane vibrations. Furthermore, they have not performed an analysis of vibrational intensities in order to better understand their IR spectra in terms of atomic charges and charge-fluxes obtained from the charge-charge-flux-overlap (CCFO) model². In this work, we have employed B3LYP and MP2 calculations with the 6-31++G(d,p) basis set to interpret the IR spectrum of maleimide.

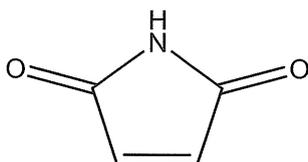


Figure 1: Maleimide Structure.

Results and Discussion

In Table 1 we show the most intense bands of the IR spectrum of maleimide. Both experimental and calculated spectra are mainly dominated by asymmetric C=O stretching mode. Its corresponding symmetric C=O stretching band is, on the other hand, relatively weak. We have also verified that the N-H out-of-plane bending and stretching modes are pure and their IR intensities are strong in agreement with the experimental data. The N-H out-of-plane intensity can be exactly predicted using the hydrogen atomic charge obtained from CCFO. Its calculated frequency is very lower than the experimental one. It is also interesting to verify that the N-H charge flux associated to the N-H stretching is slightly negative, i.e., -0.021 e/Å following acid-hydrogen others.

Table 1: Vibrational frequencies and infrared intensities of maleimide, calculated^a and experimental¹.

i	Mode	Assignment	ν_i (cm ⁻¹)	A_i (km·mol ⁻¹)
1	b ₁	out-of-plane N-H bending	513 (455)	105.3 (108.3)
2	b ₂	in-plane ring bending	673 (679) [668]	25.6 (25.7) [s]
3	b ₁	out-of-plane C-H bending	838 (783) [831]	75.3 (72.4) [s]
4	b ₂	in-plane ring bending	921 (938) [906]	35.8 (44.8) [s]
5	b ₂	asymmetric CNC stretching	1141 (1174) [1130]	46.3 (80.1) [s]
6	a ₁	symmetric CNC stretching	1347 (1373) [1335]	145.5 (140.0) [s]
7	b ₂	asymmetric C=O stretching	1803 (1794) [1756]	847.0 (638.8) [vs]
8	a ₁	N-H stretching	3655 (3710) [3482]	91.5 (104.7) [s]

^aMP2 and experimental values are given in parenthesis and brackets, respectively.

*Here vs is very strong while s is strong.

Conclusions

Our calculated IR spectra are in good agreement with the experimental one. However, some differences are verified to the vibrational modes below 600 cm⁻¹, especially to the N-H out-of-plane and in-plane C=O bending modes. Intensity parameters are useful to interpret the IR intensities of the N-H oscillator.

Acknowledgment

CNPq.

¹ Nielsen, J. C., Woldbaek, T. and Klæboe, P. *J. Mol. Struct.* **1975**, 27, 283.

² Gussoni, M., Ramos, M.N., Castiglioni, C., Zerbi, G. *Chem. Phys. Letters.* **1987**, 142, 515.

ESTUDO TEÓRICO DOS DÍMEROS DA MALEIMIDA

Daniela Nadvorny* (PG), Eduardo C. Aguiar (PG), João Bosco P. da Silva (PQ) e Mozart N. Ramos (PQ).

Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife (PE), Brasil.

*nady@ufpe.br

Palavras-chave: Maleimida, Complexos de Hidrogênio, DFT.

Introdução

A estrutura da maleimida (MA) favorece a formação de Ligações de Hidrogênio (LH). Em fase sólida e em soluções concentradas pode ocorrer dimerização através de LH entre a carbonila de uma molécula e o hidrogênio da imida da outra. Esta conectividade gera um dímero (DM1) com simetria C_{2h} (Figura 1 a) de existência prevista¹. Recentemente, cálculos vibracionais mostraram que o dímero DM1 representava melhor o espectro experimental em fase sólida, que a MA isolada².

Além deste dímero, já conhecido, é possível combinar a MA de modo a obter-se mais dois complexos de hidrogênio sendo, um com simetria C_s (DM2) e outro com simetria C_{2h} (DM3) (Figura 1 b e c). Estes dois dímeros não são descritos na literatura e, em particular, não há trabalhos relatando características energéticas e geométricas de nenhum dos três.

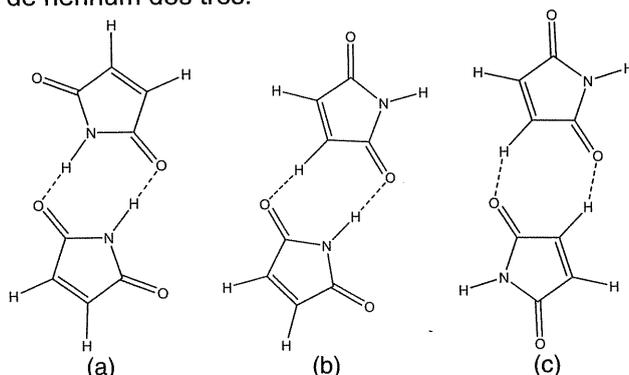


Figura 1: Estruturas dos dímeros da maleimida: a) DM1, b) do DM2 e c) do DM3.

Neste trabalho utilizamos cálculos B3LYP/6-31++G(d,p) para avaliar, do ponto de vista energético e geométrico, os três complexos de hidrogênio previamente mencionados.

Resultados e Discussão

Do ponto de vista geométrico as mudanças mais acentuadas estão nos sítios próximos às LH. A Tabela 1 mostra as distâncias de ligação para os três complexos com relação ao monômero.

DM1 apresenta a LH mais curta (1,918 Å); enquanto que no DM3 a LH é a mais longa (2,299 Å). O complexo DM2 apresenta duas LH diferentes, $LH_{NH\cdots O} = 1,939$ Å e $LH_{CH\cdots O} = 2,297$ Å.

Tabela 1: Principais mudanças nas distâncias de ligação (em Å) com a formação do dímero, com relação à MA.

	MA	DM1	DM2*	DM3
N-H	1,011	+0,014(LH)	+0,012(LH)	—
N-C	1,397	-0,015(LH)	-0,010(LH) (A)	-0,005(LH)
C=O	1,214	+0,011(LH)	+0,008(LH) (A)	+0,005(LH)
C-H	1,082	—	+0,003(LH)	+0,003(LH)

* (A) Monômero que tem a imida não complexada. Aqui são apresentados os valores com maior modificação dentre os monômeros.

A Tabela 2 mostra as energias de dimerização para os complexos com e sem correção de energia do ponto zero (ZPE) e de superposição do conjunto de bases (BSSE).

Tabela 2: Energias de dimerização dos complexos com e sem correções ZPE e BSSE, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

	ΔE	ΔE^0	ΔE_{BSSE}	ΔE^0_{BSSE}
DM1	-44,01	-39,31	-41,46	-36,76
DM2	-31,81	-28,28	-28,48	-24,95
DM3	-20,80	-18,33	-19,31	-16,84

A energia do DM2 pode ser decomposta, grosseiramente, em três fatores, dois referentes às contribuições de cada uma das LH isoladas e um termo devido à transferência de carga. Os dois primeiros sendo igual a $\Delta E/2$. A soma dessas contribuições fornece o valor de $-32,41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, que superestima em 1,88% o ΔE de DM3.

Conclusões

A complexação leva a pequenas alterações estruturais nos sítios próximos às LH. O complexo DM1 se mostrou o mais estável com $\Delta E^0_{\text{BSSE}} = -36,76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Tal valor é devido principalmente à componente eletrostática.

Agradecimentos

CNPq, FACEPE

¹ Woldbaek, T.; Klæboe, P.; Nielson, C. J.; *J. Mol. Struct.* **1975**, *27*, 283;

² Corsaro, C.; Parker, S. F.; *Physica B.* **2004**, *350*, e591;

³ Xantheas, S. S.; *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8821.

ESTUDO VIBRACIONAL DO METIL-LÍCIO NO ESTADO SÓLIDO E CÁLCULO DFT COM ONDA PLANA E PSEUDO-POTENCIAL

Yoshiyuki Hase (PQ)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

Palavras Chave: Metil-lítio terâmico no estado sólido, DFT com onda plana e pseudo-potencial, Análise vibracional

Introdução

O espectro infravermelho do metil-lítio no estado sólido registrou 8 bandas de absorção para cada um dos quatro compostos isotopicamente substituídos [1]. Posteriormente, o estudo cristalográfico mostrou que a cela unitária do sólido consiste em duas unidades de fórmula de $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ e pertence ao grupo espacial $I43m$ [2]. Devido à análise de grupo de fator para esta estrutura, portanto, podemos esperar 8 bandas fundamentais ativas no espectro infravermelho. Embora os números de bandas entre experimental e teoria de grupo coincidam, quando aplicamos a regra do produto estendida ao estado cristalino [3], a razão isotópica $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ das bandas observadas é de 1,076, o qual não está em concordância com o valor teoricamente esperado de 1,140. A diferença corresponde exatamente à falta de observação de uma banda relacionada com o movimento translacional de íons lítio.

Resultados e Discussão

Neste estudo, o método DFT (PBE96) com onda plana e pseudo-potencial é aplicado para o sistema periódico 3D do metil-lítio $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ através do programa NWChem 5,0, com a intenção de fazer uma análise vibracional semi-quantitativa de regiões das bandas fundamentais e de seus deslocamentos devidos aos efeitos isotópicos $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ e CH_3/CD_3 . A estrutura otimizada, tais como o tamanho da cela unitária e as posições dos íons, reproduz bem os dados cristalográficos (Figura 1).

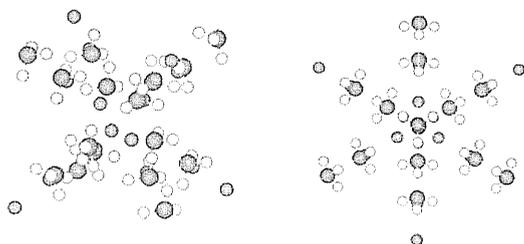


Figura 1. Estrutura cristalina otimizada pelo método DFT.

O cálculo de frequências vibracionais mostra que o modo de deformação simétrico do anion CH_3 não está mais ao próximo do modo de deformação assimétrico em $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, mas fica na região de $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, junto com o movimento rotacional do CH_3 . A banda observada em $\sim 515\text{ cm}^{-1}$ do CH_3Li e $\sim 440\text{ cm}^{-1}$ do CD_3Li é considerada principalmente do modo translacional do ânion, apesar de seu deslocamento observado pela substituição do lítio isotópico. O cálculo também suporta a afirmação da falta de uma banda característica de movimento translacional dos cátions lítio na região de $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Portanto, o resultado sugere a necessidade de revisão de interpretação das bandas observadas.

A análise de coordenadas normais, feita ao sistema cristalino usando as frequências experimentais por infravermelho, resultou numa concordância perfeita com a nova atribuição. Para este fim, o uso de apenas 8 constantes de força diferentes foi suficiente de expressar um campo de força, definido usando num total de 100 coordenadas internas. Baseando neste campo de força, foi possível estimar as frequências esperadas aos demais modos vibracionais, ou seja, as bandas ativas no espectro Raman e os modos opticamente inativos. As frequências calculadas com este campo de força simples estão em boa concordância com as calculadas através do método DFT com onda plana e pseudo-potencial.

Conclusões

Uma nova interpretação do espectro infravermelho foi sugerida baseando-se na regra do produto, do cálculo químico quântico e na análise de coordenadas normais. Os resultados dos três métodos distintos estão em boa concordância nas atribuições das bandas fundamentais e na explicação dos deslocamentos dos modos vibracionais causados pelos efeitos isotópicos.

¹ West, R. e Glaze, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3580.

² Weiss, E. e Lucken, E. A. C. *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 197.

³ Hase, Y. *Tese de Livre-Docência*, IQ-UNICAMP **1984**.

EFFECTS OF WAVE FUNCTION MODIFICATIONS ON CALCULATED H-C AND C≡C STRETCHING FREQUENCIES

Kelson C. Lopes^b(PG)*, Wallace D. Fragoso^b(PG), Arquimedes M. Pereira^b(PG), Mozart N. Ramos^a(PQ) and Regiane C.M.U. Araújo^b(PQ)

e-mail: kelsoncarvalholopes@yahoo.com.br

^aDepartamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), 50739-901, Recife (PE), Brasil and ^bDepartamento de Química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 58036-300, João Pessoa (PB), Brasil

Keywords: stretching frequencies, ab initio, chemometric techniques

Introduction

In the last years, we have shown that multivariate statistical techniques Factorial Design (FD) and Principal Component Analysis (PCA) are useful to determine how calculated molecular properties depend on characteristics of the molecular orbital wave functions.

Two-level Factorial Design (FD) and Principal Component (PC) models are used to determine the effects of wave function modifications on calculated H-C and C≡C harmonic stretching frequencies for the H-C≡C-R molecules, with R=H, F, Cl, CCH, CN and CH₃. The wave functions used for these calculations were defined by a 2⁴ Factorial Design. Specifically for our purposes, two levels of four factors are investigated: (I) the use of a 6-31G or a 6-311 valence basis set, (II) the presence or absence of diffuse functions in the basis set, (III) the presence or absence of polarization functions in the basis set, and (IV) the inclusion or not of electronic correlation by using DFT/B3LYP or MP2 second-order Møller-Plesset perturbation corrections to the Hartree-Fock level of calculation.

Results and Discussion

Our results have shown that valence (val), diffuse (dif), polarization (pol) and electron correlation (corr) main effects as well as some second-order interaction effects are significant to build factorial models for these stretching frequencies. For example, when valence and diffuse functions are introduced in the basis set the calculated H-C and C≡C stretching frequencies are decreased. However, this reduction is much more accentuated when the electron correlation effect is introduced in the Hartree-Fock calculation. By far the corr main effect is the most important on the H-C and C≡C frequency values. The MP2 electron correlation effect provokes an increment of 157.4 cm⁻¹ and 283.8 cm⁻¹ on the H-C and C≡C stretching frequencies, respectively, whereas the dif effect produces only a reduction of 9.1 cm⁻¹ and 12.9 cm⁻¹ on these frequencies, respectively. The inclusion of MP2 perturbation in the Hartree-Fock calculation

also produces an important *pol-corr* interaction effect on the H-C and C≡C stretching frequencies, increasing their values by 45.2 cm⁻¹ and 17.3 cm⁻¹, respectively. Algebraic models were then established to explain how calculated H-C and C≡C stretching frequencies depend on characteristics of the wave functions. These models were successful in reproducing calculated H-C and C≡C frequency values for the H-CN and CH₃C≡CCH₃ molecules, which were not included in the training set. The principal component analysis, has revealed that the calculated H-C and C≡C stretching frequencies can be adequately described by a single principal component (**Figure 1**). It is capable to explain more than 99% of the total data variance.

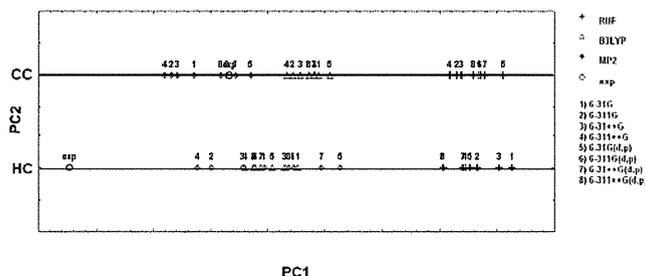


Figure 1. Principal component score graphs for the autoscaled C-H and C≡C stretching frequencies. This PC1 component explains 99.9% and 99.2% of the total data variance for the C-H and C≡C frequencies in H-C≡C-R, respectively.

Conclusions

Our FD and PC models led to the selection of the MP2/6-311++G and MP2/6-311G wave functions in order to better reproduce experimental H-C stretching frequencies whereas the MP2/6-311G(d,p), MP2/6-311++G(d,p) and MP2/6-31++G(d,p) results are those that better reproduce the experimental C≡C frequency values for all the molecules here studied.

Acknowledgements

The authors acknowledge partial financial support from the CNPq, CAPES and FAPESQ/PB agencies.

ESTUDO TEÓRICO DA COLISÃO ELÁSTICA ENTRE ELÉTRONS E MOLÉCULAS DE SiC.

Milton Massumi Fujimoto^{*1}(PQ), Danilo Rodrigues¹(IC), Sergio E. Michelin²(PQ), Lee Mu-Tao³(PQ).

*Milton@fisica.ufpr.br

¹ Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Curitiba-PR.

² Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

³ Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP.

Palavras Chave: colisão elétron-molécula, seção de choque

Introdução

A molécula de SiC (carbeto de silício) é uma molécula de grande interesse na astrofísica. A sua existência foi predita, com enorme abundância relativa, em vários modelos que descrevem as estrelas de carbono, atmosferas estelares e nuvens interestelares densas[1,2]. Na fase cristalina é conhecida como *carborundum*, tem grande importância na indústria como abrasivo, cerâmica de alta-temperatura, e também como semicondutores[3]. Por exemplo, Atualmente, estudam-se nanotubos de SiC.

A molécula de SiC é um radical com 2 elétrons desemparelhados. Devido a grande dificuldade experimental de se gerar moléculas isoladas de SiC para interagir com elétrons, o estudo teórico fornece um grande suporte para o preenchimento desta lacuna nos dados espectroscópicos disponíveis na literatura. Neste trabalho, o nosso objetivo é estudar teoricamente a colisão elástica entre elétrons e moléculas de SiC.

Resultados e Discussão

Apresentaremos os resultados para a seção de choque diferencial, integral e de transferência de momento, nas faixas de energias de impacto baixa e intermediária (1-100eV).

A dinâmica da interação elétron-radical será representada através de um potencial complexo, no qual a sua parte real descreve os efeitos estático-troca-correlação-polarização e a parte imaginária representa os de absorção. Como é conhecido, em geral, as moléculas de camada aberta possuem muitos estados de baixa energia, isso implica em que é necessária a inclusão dos efeitos de polarização da nuvem eletrônica para a descrição da colisão elástica entre elétrons de baixa energia e estas moléculas. A metodologia empregada para a obtenção da amplitude de espalhamento é o método variacional iterativo de Schwinger (MVIS) combinado com o método de ondas distorcidas (MOD). No cálculo da matriz-T de espalhamento a parte real do potencial é solucionada utilizando o

MVIS enquanto que a parte imaginária do potencial é resolvida pelo MOD no formalismo "two-potential".

Até o momento não encontramos dados disponíveis na literatura sobre seção de choque para esta molécula. Assim realizamos um estudo comparando a seção de choque de SiC com a da molécula de C₂, a qual é isovalente. De maneira geral, os resultados são semelhantes, e como já era esperado, os valores das seções de choque são maiores para SiC do que para C₂. Outro aspecto observado na seção de choque diferencial, é que SiC apresenta um comportamento divergente para ângulos pequenos enquanto que C₂ não apresenta. Isso ocorre devido a existência de dipolo permanente na molécula de SiC.

Para estudar a importância do efeito de polarização da nuvem eletrônica na seção de choque, comparamos os nossos resultados incluindo ou não o efeito de polarização. Outros resultados serão apresentados durante o Simpósio.

Conclusões

Devido à ausência de outros resultados para comparação, foi realizado um estudo comparativo para avaliar a confiabilidade dos resultados deste estudo. Estes resultados mostram que estão no mesmo nível de resultados obtidos anteriormente pelo nosso grupo. Quanto à importância do efeito de polarização, este não se verificou muito pronunciado em função da existência do dipolo permanente, o qual possui um papel importante na interação de longo alcance.

Agradecimentos

Este trabalho foi parcialmente suportado pelas agências de fomento: Fundação Araucária, CNPq, Fapesp e também pela UFPR que concedeu uma bolsa de IC ao aluno Danilo Rodrigues.

Castro, M. A. e Canuto, S. *Phys. Rev. A* **1993**, 48, 826.

²Bernath, P. F.; Rogers, S. A.; O'Brien, L. C. e Brazier, C. R. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60, 197.

³Martin, J. M. L.; François, J. P. e Gijbels, R. *J.Chem. Phys.* **1990**, 92, 6655.

ESTUDO TEÓRICO DO MECANISMO DE REAÇÃO: $M + CO_2 \rightarrow MO + CO$, $M = Mg$ E Mg^+

Marcus Vinicius S. de Lima (PG)*, Maria Cristina R. da Silva (PQ), Edilson Clemente da Silva (PQ)

Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, CT Bloco A sala 403, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro 21945-900

*e-mail: msantos@iq.ufrj.br

Palavra Chave: Reforma do CO_2

Introdução

Sabe-se que dióxido de carbono é uma molécula termodinamicamente muito estável. A estabilidade desta molécula pode ser verificada pela reação de decomposição unimolecular: $CO_2 \rightarrow O(^3P) + CO$, com energia experimental de 125,7 kcal/mol [1]. Apesar do monóxido de carbono ser tóxico, é mais fácil retê-lo em solução através de complexação com metais solubilizados, se comparado com o dióxido de carbono.

A proposta deste trabalho é prever teoricamente o mecanismo de reação do CO_2 através da reação com magnésio monopositivo utilizando cálculos *ab initio*, e compará-lo com o caminho de reforma do CO_2 usando o magnésio neutro [2], nos mesmos níveis e bases de cálculos.

O estudo foi realizado utilizando o pacote Gaussian 03 nos seguintes níveis de cálculos: MP2/cc-pVTZ, CCSD/cc-pVTZ, CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/cc-pVTZ e CCSD(T)/cc-pVTZ//CCSD/cc-pVTZ.

Resultados e Discussão

Verificamos que a reação inicia-se pela aproximação do Mg^+ a um dos oxigênios da molécula de CO_2 formando o complexo linear 1 (Mg^+OCO), com energia relativa menor que a dos reagentes. Tal complexo liga-se ao complexo cíclico pela estrutura de transição TS1. Por outro lado, o complexo cíclico liga-se a um segundo complexo linear 2 (OMg^+OC) pela estrutura de transição TS2, seguindo para a formação dos produtos CO e Mg^+O .

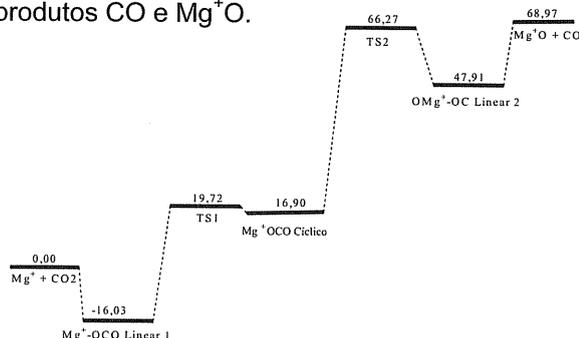


Figura 1: Diagrama $CO_2 + Mg^+$ em nível CCSD/cc-pVTZ.

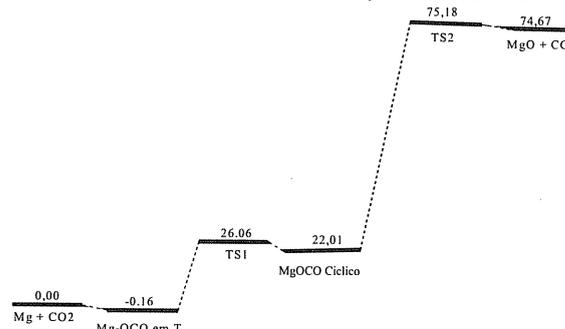


Figura 2: Diagrama $CO_2 + Mg$ em nível CCSD/cc-pVTZ.

Os diagramas relativos à reforma do CO_2 em CO mediante interação com Mg e Mg^+ foram estabelecidos em nível CCSD/cc-pVTZ.

Ambos os caminhos de reação envolvem a formação de um complexo entre o CO_2 e o metal, embora a forma mais estável do complexo formado com o Mg (forma T) seja diferente daquela com o Mg^+ (linear). A forma T do complexo Mg^+-CO_2 revelou ser um estado de transição.

A reação do CO_2 com o Mg^+ revela a presença de um outro complexo entre as espécies presentes ao longo do caminho de reação: o complexo OMg^+-OC . Este complexo não faz parte do caminho de reação para a reforma do CO_2 via Mg .

Verifica-se que a reação $Mg^+ + CO_2 \rightarrow CO + Mg^+O$ requer menos energia do que a reação $Mg + CO_2 \rightarrow CO + MgO$ para ocorrer, conforme resultados obtidos em nível CCSD/cc-pVTZ. A diferença de energia é de aproximadamente 6 kcal/mol.

A variação de energia da reação $CO_2 \rightarrow CO + O(^3P)$ calculada em nível CCSD/cc-pVTZ é de 114,40 kcal/mol. Em nível CCSD(T)/cc-pVTZ é de 119,88.

Conclusões

Os resultados obtidos em nível CCSD/cc-pVTZ mostram que, com a relação à decomposição unimolecular do CO_2 , a reforma do CO_2 em CO via Mg^+ requer cerca de 56 kcal/mol a menos de energia em relação a energia experimental de decomposição do CO_2 ; usando o Mg a reforma requer cerca de 50 kcal/mol a menos de energia.

Agradecimentos

¹ Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure: III. Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand. 1966, 604, 589.

² Hwang, D. Y.; Mebel, A. M.; *Chemical Physics*. 2000, 256, 169.

THEORETICAL APPROACH AND ITS CONTRIBUTION TO METALLOENZYMES CHEMISTRY. PART 1 – OPTIMIZATION AND SPECTROSCOPY STUDY OF A Cu^{II}_2 MODEL COMPLEX

Nicolás A. Rey (PG)¹, Ademir Neves (PQ)¹, Wagner B. De Almeida (PQ)², Hélio F. Dos Santos (PQ)³, Luiz Antônio S. Costa^{4*} (PQ) *lrcosta@netuno.qui.ufmg.br

¹LABINC, Departamento de Química, UFSC, Florianópolis-SC, 88040-900, Brazil

²LQC-MM, Departamento de Química, ICEX, UFMG, Belo Horizonte-MG, 31270-901, Brazil

³NEQC, Departamento de Química, ICE, UFJF, Juiz de Fora-MG, 36036-330, Brazil

⁴EPCAR, Escola Preparatória de Cadetes do Ar, Barbacena-MG, 36205-970, Brazil.

Palavras Chave: catechol oxidase, DFT calculations, spectroscopy

Introdução

Catechol oxidases (COs) are plant enzymes that belong to the oxidoreductases class. They contain a dinuclear copper center in their active site, which is able to catalyze the two-electron oxidation of a broad range of catechols to the corresponding *o*-quinones. The structure of the "sweet potato" CO was already elucidated and presents, in its resting $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$ (*met*) state, two cupric ions at the distance of 2.9 Å bridged by an exogenous hydroxo ligand [1]. Recently, we have published the synthesis and X-ray of a new dicopper(II) μ -hydroxo complex (1) which has been a very good structural model for *met* form of the active site of CO [2]. Over the past decade, theoretical calculations have attracted increased attention by its use as an excellent approach in the study of bimetallic copper systems. The density functional theory (DFT) has been applied on this study to evaluate the structural and spectroscopic data of dinuclear cation in (1), hereafter named Complex-A.

The choice for B3LYP functional is reasonable explained by its recent use in similar works [3]. The basis set used was the triple-zeta 6-311G* for all atoms, except Cu for which the ECP LanL2DZ was employed. The gas phase optimizations and frequencies calculations have been performed using Gaussian 03 program at 298 K and 1 atm. Complex-A was also analyzed by NMR and TD-DFT using B3LYP/6-311G(2d)/LanL2DZ in attempt of attributing the main excitations.

Resultados e Discussão

The optimized structure of Complex-A is shown in Figure 1. It should be mentioned that the gas phase structure is much more symmetric than X-ray structure; for example, the index τ is altered from X-ray (0.19 for Cu1 and 0.34 for Cu2) to calculated (0.25 for both Cu atoms) structure. As can be seen, the $\text{Cu}^{\text{II}}\cdots\text{Cu}^{\text{II}}$ distance is 3.117 Å which is in accordance with the reported data of 2.896(1) Å [2]. This agreement is also observed in the imine bonds lengths of 1.256(9) and 1.258(9) Å when comparing

to calculated structure (1.283 Å). These bonds are quite important in order to characterize the Schiff base nature of the complex giving IR calculated frequencies of 1669(ν_{assim})/1673(ν_{sim}) cm^{-1} .

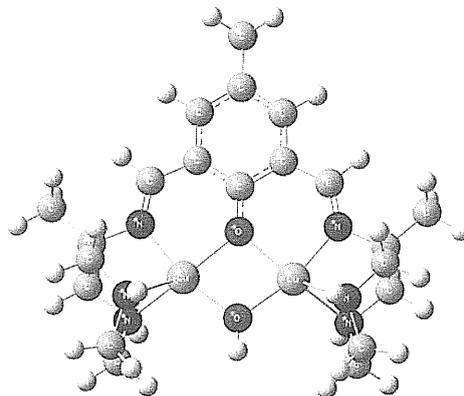


Figura 1. Optimized structure of Complex-A (1).

The TD-DFT was used to evaluate the main electronic transitions of Complex-A. In the UV region it was identified an intense absorption at 365 nm probably due to three different overlapped transitions and another one in the visible region (670 nm) related to d-d transitions. This is in agreement with the experimental values of 368 and 608 nm [2].

The theoretical ¹H-NMR has also been performed using TMS as reference; the calculated values for the aromatic ring (8.2 ppm) and methyl groups (1.44, 1.55, 1.74, 2.61 and 2.78 ppm) are close to the expected data and might be important for further comparison with experimental NMR spectra.

Conclusões

Finally, the results presented here suggest that B3LYP level of theory could be a good choice in the study of interactions between Complex-A and its substrates.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, FINEP

¹Klabunde, T. et al. *Nat. Struct. Biol.* **1998**, *5*, 1084.

²Rey, N. A. et al. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 348.

³Siegbahn, P. E. M. and Blomberg, M. R. A., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 421.

THEORETICAL APPROACH AND ITS CONTRIBUTION TO METALLOENZYMES CHEMISTRY. PART 2– PHOSPHATE DIESTER INTERACTION MODE TO $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})(\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{ON}_6)]^{2+}$

Nicolás A. Rey (PG)¹, Ademir Neves (PQ)¹, Wagner B. De Almeida (PQ)², Hélio F. Dos Santos (PQ)³, Luiz Antônio S. Costa^{4,*} (PQ) *lrcosta@netuno.qui.ufmg.br

¹LABINC, Departamento de Química, UFSC, Florianópolis-SC, 88040-900, Brazil

²LQC-MM, Departamento de Química, ICEx, UFMG, Belo Horizonte-MG, 31270-901, Brazil

³NEQC, Departamento de Química, ICE, UFJF, Juiz de Fora-MG, 36036-330, Brazil

⁴EPCAR, Escola Preparatória de Cadetes do Ar, Barbacena-MG, 36205-970, Brazil.

Palavras Chave: hydrolytic activity, DFT calculations, substrate coordination

Introdução

Catalytic promiscuity, defined as the ability of a single active site to catalyze more than one chemical transformation, constitutes a very important property of many enzymes, having a natural role in evolution and, occasionally, in the biosynthesis of secondary metabolites [1]. In a recent article published by us [2], we have demonstrated that the dicopper(II) complex $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OH})(\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{ON}_6)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ exhibits a broad spectrum of catalytic activities, such as DNA and phosphate diesters hydrolysis. An increasing theoretical approach has been very useful in attempt of study bimetallic copper systems. Here, we have continued a previous work based on DFT calculations with a dinuclear copper(II) cation, named as Complex-A, considering the interactions between this cation and the phosphate diester model substrate 2,4-bis(dinitrophenyl)phosphate (BDNPP); the new complex is called here as Complex-B.

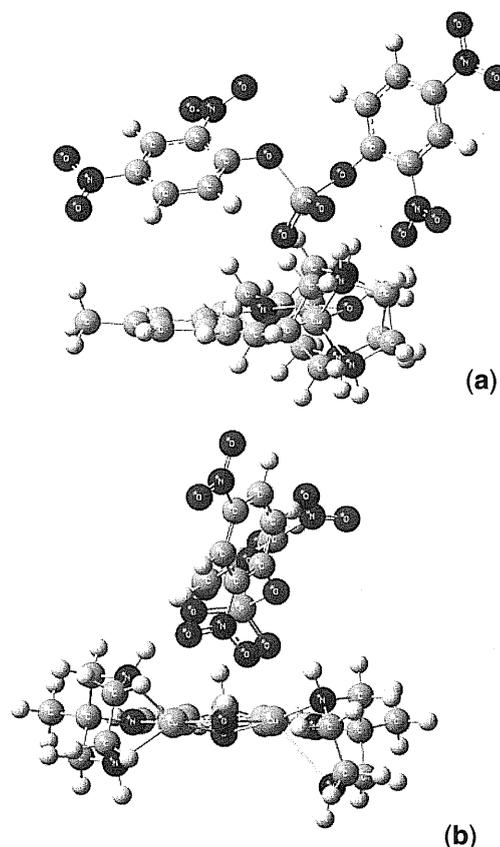
B3LYP functional has been well applied in similar systems reported recently [3]. Geometry optimizations were performed using 6-311G* for all atoms, except Cu atoms for which the ECP LanL2DZ was employed. Frequencies calculations were used to define the resulting structure as true minima using Gaussian 03 program.

Resultados e Discussão

Two different visions of the optimized structure of Complex-B are shown in Figure 1. The $\text{Cu}^{\text{II}} \cdots \text{Cu}^{\text{II}}$ calculated distance is equal to 3.058 Å, shorter than the calculated for Complex-A (3.117 Å). One copper atom is bonded to the oxygen of phosphate ($\text{Cu} \cdots \text{O}-\text{P}$) by 2.394 Å, which suggests a monodentate interaction leading to a new mechanism involving terminal substrate coordination and subsequent intramolecular nucleophilic attack by a bridging hydroxide. This reaction pathway can possibly be view as a fusion of two other mechanisms already proposed in literature [4]. It is worth noting that the relatively short nucleophile-phosphorus atom distance (3.680 Å) and the nucleophile-phosphorus-leaving group angle of 165.1°, very close to the "ideal" value of 180°, should facilitate the attack. The frequency of $\delta = 447 \text{ cm}^{-1}$

can be attributed to O–P–O angle deformation pushing a third oxygen towards Cu.

Figura 1. Gas phase optimized structure of Complex-B.



Conclusões

The most important feature observed in Complex-B is the linkage $\text{Cu} \cdots \text{O}-\text{P}$ indicating a bond not present before. Furthermore, the results suggest that B3LYP level of theory could be a good choice in the study of interactions between biomimetic dinuclear complexes and their substrates.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, FINEP

¹Kazlauskas, R. J. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2005**, *9*, 195.

²Rey, N. A. et al. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 348.

³Born, K. et al. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2007**, *12*, 36.

⁴Smoukov, S. K. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2595.

ESPECTROSCOPIA DE FOTOABSORÇÃO DE CAMADA INTERNA DE NITROANILINAS COM PROPRIEDADES “PUSH-PULL”.

Antonio C.O. Guerra^{1,2}(PQ)*, Glaucio B. Ferreira¹(PQ), Sérgio P. Machado¹(PQ), Cássia C. Turci¹ (PQ) acog@cefet-rj.br

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

2- Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, DEPBE, Rio de Janeiro.

Palavras Chave: *ab initio*, IVO, TEY.

Introdução

As moléculas “push-pull” são caracterizadas pela presença de grupos doadores e receptores de elétrons interligados por um sistema π conjugado^{1,2}. Como conseqüência, as transferências de carga intramoleculares podem conferir propriedades de óptica não linear (NLO) para estas moléculas^{2,3}. A p-Nitroanilina representa um modelo clássico para a investigação de propriedades de sistemas push-pull⁵.

Neste trabalho, foram obtidos espectros de força do oscilador generalizada na borda do N 1s da anilina, do nitrobenzeno e das m- e p-nitroanilinas, derivados dos espectros de detecção de produção total de íons (TIY) e elétrons (TEY), adquiridos por radiação síncrotron. Também foi aplicado o modelo de blocos de construção (*Building Block*) para a simulação dos espectros das nitroanilinas. Para corroborar os dados experimentais, foram realizados cálculos *ab initio* por diferentes metodologias para a atribuição das estruturas observadas nos espectros NEXAFS.

Resultados e Discussão

Os espectros experimentais foram adquiridos usando a linha de luz com monocromador de grade esférica (SGM) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Todas as amostras foram obtidas comercialmente. As nitroanilinas foram prensadas sobre uma placa de cobre para a realização das análises, enquanto a anilina e o nitrobenzeno foram vaporizados.

Os espectros da anilina e nitrobenzeno adquiridos em fase gasosa permitiram, através da simulação por *building block*, descrever as principais estruturas encontradas nas nitroanilinas, como descrito na tabela 1. Entretanto, foram evidenciadas diferenças nas estruturas dos espectros experimentais da m- e p-nitroanilinas entre 397 e 403,6 eV, que não foram observadas na análise por blocos de construção. As três estruturas encontradas nesta região foram relacionadas ao canal de excitação do grupo NH₂ por cálculos EICVOM baseados em O.M. de Hückel Estendido em espectros obtidos por impacto de elétrons destes sistemas.

Para confirmar estas e outras atribuições, foram realizados inicialmente cálculos de otimização sem simetria com método Hartree-Fock (HF) utilizando a

base 6-31G** com o pacote Gamess. As geometrias obtidas foram compatíveis com as informações estruturais disponíveis na literatura². Então, empregamos duas metodologias: a EICVOM a partir dos orbitais HF, pela contribuição dos coeficientes dos O.M.; e o cálculo dos orbitais virtuais melhorados (IVO), utilizando o pacote GSCF3⁴. Neste último foram empregadas bases Huzinaga double-zeta, além de uma base expandida de alta qualidade com polarização d segundo o esquema de contração [311121/3111/1*/1*] para o buraco. Os espectros teóricos foram simulados pelo programa SIMILE2⁵, através da soma de funções gaussianas.

Os cálculos EICVOM e IVO confirmaram a presença de estruturas relacionadas ao canal N 1s (NH₂) nas nitroanilinas, com variações entre os sistemas meta e para. Também foi averiguada uma boa concordância entre o potencial de ionização teórico e experimental utilizando os orbitais IVO. A maior variação está relacionada com o P.I. do NO₂, com ΔE de 1,9 a 1,5 eV.

Tabela 1. Energias (eV) e atribuições propostas para algumas estruturas da m- e p-nitroanilinas.

Meta (m)	Para (p)	IVO (m)	IVO (p)	Atrib.
402,4	402,4	403,86	403,95	3p/ $\pi^*_{c=c}$
403,7	403,8	406,14	406,20	π^*_{NO}
406,0 *	406,0 *	405,75	405,91	P.I.(NH ₂)
411,2 *	411,2 *	413,07	412,70	P.I.(NO ₂)

* ref 2

Conclusões

As regiões discretas do N 1s das nitroanilinas são dominadas por estruturas atribuídas a transição do N 1s(NH₂), com dependência da posição do substituinte NO₂.

Agradecimentos

CAPES e LNLS

¹ Schwarz, W. H. E.; *Chem. Phys.* **1975**, *11*, 217; Schwarz, W. H. E.; Buenker, R. J.; *Chem. Phys.* **1976**, *13*, 153. ² Turci, C. C.; Urquhart, S. G.; Hitchcock, A. P.; *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 851. ³ Stöhr, J.; *NEXAFS Spectroscopy*, Spring Series in Surface Science; Springer-Verlag: New York, 1992. ⁴ Kosugi, N.; Kuroda, H.; *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *74*, 490. ⁵ Huo, B.; Hitchcock, A. P.; *Simile2*; McMaster University, Hamilton, ON., **1996**.

ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DOS ESPECTROS ELETRÔNICOS DE $[\text{NET}_4]_x[\text{M}(\text{L})_3]$ ($\text{M}, x = \text{Sn}^{+4}, 2$ E $\text{Sb}^{+5}, 1$; $\text{L} = \text{DMIT}$ E DMIO)

Glauccio B. Ferreira (PQ)^{1*}, Nadia M. Comerlato (PQ)¹, James L. Wardell (PQ)¹, Eduardo Hollauer (PQ)²
glaucciob@iq.ufrj.br

1-Departamento de Química Inorgânica – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro,
2- Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense.

Palavras Chave: dmit, dmio, UV-vis.

Introdução

Os compostos com 1,2-ditiolatos têm sido estudados intensivamente nas últimas duas décadas. Contudo, em contraste com o largo número de estruturas estudadas, poucos estudos espectroscópicos foram realizados, sendo os trabalhos relacionados principalmente as propriedades não usuais, como condutividade elétrica, ferromagnetismo e ótica não linear de complexos de transição do grupo do níquel¹.

Nos últimos anos nosso grupo vem trabalhando na caracterização vibracional e eletrônica destes ligantes com elementos representativos a nível teórico experimental²⁻⁴. Entretanto, estudos da estrutura eletrônica de complexos com elementos representativos ainda não foram realizados a nível teórico, o que gera atribuições dúbias.

Assim, o objetivo deste trabalho foi o de avaliar metodologias para a caracterização dos espectros UV-vis de complexos de dmit e dmio, utilizando os compostos $[\text{NET}_4]_x[\text{M}(\text{L})_3]$ ($\text{M}, x = \text{Sn}^{+4}$ e Sb^{+5} , $\text{L} = \text{dmit}$ e dmio).

Resultados e Discussão

Os compostos $[\text{NET}_4]_x[\text{M}(\text{L})_3]$ ($\text{M}, x = \text{Sn}, 2$ e $\text{Sb}, 1$; $\text{L} = \text{dmit}$ e dmio) foram sintetizados segundo a literatura^{5,6}. Os mesmos foram recristalizados e suas propriedades físicas foram concordantes com os valores da literatura. Os espectros UV-vis dos sais complexos e do cátion Et_4NBr foram obtidos entre 900 e 190 nm em solução de concentração de 10^{-5} a 10^{-4} M em acetonitrila, utilizando celas de quartzo de 1,0 cm, em um espectrômetro Varian-Cary 1E. Os espectros foram desconvoluídos usando múltiplas gaussianas com o programa Origin 5.0 e não indicaram interferência do cátion nesta faixa espectral. Assim os estudos teóricos consideraram as unidades aniônicas independentes.

Os cálculos empregados na análise dos espectros eletrônicos envolveram a otimização prévia das geometrias, análise vibracional, definindo as estruturas com mínimo de energia global. Foram utilizados métodos RHF e DFT-B3LYP com bases double zeta, 6-31G para C, S e O e SBK-ECP para Sn e Sb presentes nos pacotes Gamess/Gaussian. Os orbitais moleculares foram analisados através

da análise populacional de Mulliken. Finalmente, a avaliação das energias de transição e forças do oscilador destas estruturas otimizadas foi realizada a partir de cálculos CIS, TD, CISD e TD-DFT, que consistem de metodologias de interação de configuração muito utilizadas para este fim. Algumas atribuições estão dispostas na tabela 1.

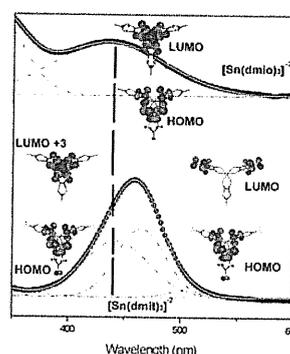


Figura 1. Espectros UV-vis desconvoluídos do $[\text{NET}_4]_2[\text{Sn}(\text{dmit})_3]$ e $[\text{NET}_4][\text{Sn}(\text{dmio})_3]$.

Tabela 1. Atribuição das transições eletrônicas dos ânions $[\text{M}(\text{dmit})_3]^{2-}$ e $[\text{M}(\text{dmio})_3]^{2-}$.

Sn dmit	Sn dmio	Sb dmit	Sb dmio
464 nm	435 nm	580 nm	568 nm
$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \pi^* \text{C}=\text{S}$	$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \sigma^* \text{Sn}-\text{S}_m$	$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \sigma^* \text{Sb}-\text{S}_m$	$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \sigma^* \text{Sb}-\text{S}_m$
442 nm	332 nm	438 nm	375 nm
$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \sigma^* \text{Sn}-\text{S}_m$	$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \sigma^* \text{Sn}-\text{S}_m$	$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \pi^* \text{C}=\text{S}$	$\pi(\text{S}_m) \rightarrow \sigma^* \text{Sb}-\text{S}_m$

Conclusões

A combinação de observações experimentais dos ânions com estruturas semelhantes, a alteração do cromóforo $\text{C}=\text{S}/\text{C}=\text{O}$ e o acompanhamento por métodos teóricos adequados foi possível obter uma atribuição consistente para estes compostos.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPERJ

¹ Pullen, A. E.; Oik, R. M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 211. ² Ferreira, G. B.; Comerlato, N. M.; Wardell, J. L. e Hollauer, E. *JBCS.* **2004**, *15*, 951. ³ Ferreira, G. B.; Comerlato, N. M.; Wardell, J. L. e Hollauer, E. *Spec. Chim. Acta A.* **2005**, *61*, 2663. ⁴ Ferreira, G. B.; Comerlato, N. M.; Wardell, J. L., Hollauer, E. *Inorg. Chim. Acta.* **2006**, *359*, 1239. ⁵ Wardell, J.L., Spencer, G.M., Aupers, J.H.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 2701. ⁶ Assis, F., Chohan, Z.H., Howie, R.A., Khan, A., Low, J.N., Spencer, G.M., Wardell, J.L., Wardell, S.M.S.V.; *Polyhedron* **1999**, *18*, 3533.

AN EFFICIENT PROCEDURE TO STUDY CYCLODEXTRIN CLUSTERS: APPLICATION TO α -CYCLODEXTRIN HYDRATED MONOMER, DIMER, TRIMER AND TETRAMER

Clebio S. Nascimento, Jr (PG)^{a,*}, Cleber P. A. Anconi (PG)^a, Juliana Fedoce Lopes (PG)^a, Hélio F. Dos Santos (PQ)^b, Wagner B. De Almeida (PQ)^a

^aLQC-MM: Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular- Departamento de Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Campus Pampulha, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil.

^bNEQC: Núcleo de Estudos em Química Computacional- Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Campus Universitário, Martelos, Juiz de Fora, MG, 36036-900, Brazil.

*clebio@netuno.qui.ufmg.br

Keywords: Self Assembly, Cyclodextrins, Basis Set

Introduction

Cyclodextrins (CDs) are able to form supramolecular self-assembled species by association of two or more CDs through weak interactions such as electrostatic forces, hydrogen bonding and hydrophobic effect or van der Waals interactions¹. In this way, a type of cyclodextrin dimer, trimer, tetramer can be obtained and hence, high level *ab initio* calculations becomes unfeasible due to the increase of CD cluster size.

In this context, in order to solve this computational task, we proposed an alternative and efficient procedure to make the calculations with large α -CD system feasible. This is based on a prior choice of atom by atom basis sets, using common chemical sense, with the aid of a computer program developed from a Fortran 77 designed to ease the basis set selection for very large molecular α -CD interacting systems.

Results and Discussion

The procedure was performed considering the key atoms of cyclodextrin as being treated with a better quality basis, hence, oxygen atoms and hydrogen attached to them (O...H) were treated with a basis set containing polarization functions, leaving the carbon atoms, and also the hydrogen attached to them (CH_n) with a minimal STO-3G basis set. Our goal with this approach was an attempt to decrease the computational cost with no significant loss in the quality of the interaction energies, through a careful choice, based on chemical sense, of atom-by-atom basis set.

The geometries of eight hydrated forms considering the α -CD monomer², dimer³, trimer and tetramer were fully optimized without any geometrical or symmetry constraints using the semiempirical PM3 method. The electronic plus nuclear repulsion contribution ($\Delta E_{\text{ele-nuc}}$) was evaluated at the Density Functional Theory (DFT) level using the gradient generalized BLYP functional, in single point calculations at the fully optimized PM3 geometries.

As result⁴, the stabilization energies BLYP/6-31(d,p)/PM3 and mixed basis sets, named here BLYP/Gen, for all species α -CD clusters are given

in Table 1, along with the number of basis functions in the 6-31G(d,p) and Gen-1 basis sets.

Table 1. BLYP single point energy calculations using the fully optimized PM3 geometry (BLYP//PM3) for the process: α -CD (free) + n(H₂O)₆ → α -CD_n.6nH₂O.

	Number of Atoms	$\Delta E_{\text{ele-nuc}}^a$ 6-31G(d,p)	Number of Basis Functions ^b	$\Delta E_{\text{ele-nuc}}^a$ Gen-1 6-31G(d,p)OH STO-3G: CH _n	Number of Basis Functions	Energy differences ^c
α -CD.6H ₂ O "dmon"	144	-24,6	(1440/2520)	-23,3	912/1884	1,3 (5%)
α -CD.6H ₂ O "up"	144	-17,9	(1440/2520)	-15,8	(912/1884)	2,1 (12%)
(α -CD) ₂ .12H ₂ O "HH"	288	-82,6	(2880/5040)	-78,2	(1824/3768)	4,4 (5%)
(α -CD) ₂ .12H ₂ O "HHS"	288	-72,2	(2880/5040)	-68,5	(1824/3768)	3,6 (5%)
(α -CD) ₃ .18H ₂ O "dtram-TTSS"	432	-100,3	(4320/7560)	-98,2	(2736/5652)	2,1 (2%)
(α -CD) ₃ .18H ₂ O "up-TTSS"	432	-86,1	(4320/7560)	-79,1	(2736/5652)	7,0 (8%)
(α -CD) ₄ .24H ₂ O "dtram-TTSS-up"	576	-143,7	(5760/10080)	-141,1	(3648/7536)	2,6 (7%)
(α -CD) ₄ .24H ₂ O "up-TTSS-up"	576	-124,9	(5760/10080)	-116,5	(3648/7536)	8,4 (2%)

^a $\Delta E_{\text{ele-nuc}} = E_{\text{elec}}(\alpha\text{-CD}_n.6n\text{H}_2\text{O}) - (nE_{\text{elec}}(\alpha\text{-CD}(\text{free})) + nE_{\text{elec}}(\text{H}_2\text{O}))$

^b Number of contracted/primitive basis functions.

^c Energy difference in relation to the full 6-31G(d,p) basis set ($\Delta E_{\text{ele-nuc}}^{\text{BLYP/Gen1}} - \Delta E_{\text{ele-nuc}}^{\text{BLYP/6-31G(d,p)}}$)

From Table 1, it can be promptly seen that the effect of treating the CH_n groups as "spectators", having a minimal basis set, is to cause a small variation in the stabilization energies within 2–10%, also maintaining the relative energies of the two complexes within 1–5 kcal/mol, systematically for monomer, dimer, trimer and tetramer species. Besides, an enormous gain in computational cost is observed, without significant loss in the quality of the evaluation of stabilization energies.

Conclusions

The procedure⁴ proved to be adequate for treating α -CD monomer, dimer, trimer and tetramer hydrated species, and can also be extended to H-bonded interacting systems of any size and inclusion complexes. The mixed basis set in conjunction with the BLYP functional, was found to produce very satisfactory interaction energy values, at a computational reasonable cost, and therefore, may be recommended in further studies on larger CD molecular associations. Detailed results can be found in ref.⁴

Acknowledgments

CNPq and FAPEMIG

¹ J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743.

² C. S. Nascimento Jr. et al, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *397*, 422.

³ C. S. Nascimento Jr. et al, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3209.

⁴ C. S. Nascimento Jr. et al, *J. Inc. Phenom. Macrosc. Chem.* **2007** (in press). (DOI: 10.1007/s10847-007-9320-5).

ESPECTROSCOPIA DE FOTOABSORÇÃO DE CAMADA INTERNA DE DERIVADOS ORGÂNICOS DE DMIT, DMIO E DMT

Glaucio B. Ferreira (PQ)^{1*}, Antonio C.O. Guerra^{1,2}(PQ), Nadia M. Comerlato (PQ)¹, Cássia C. Turci (PQ)^{1*} *cassia@iq.ufrj.br e glauciob@iq.ufrj.br*

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

2- Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, DEPBG, Rio de Janeiro.

Palavras Chave: dmit, dmio, dmt, IVO, fotoabsorção

Introdução

Os sistemas heterocíclicos de enxofre representam um grupo de ligantes importante na química de coordenação por apresentarem condução elétrica, ferromagnetismo e ótica não linear¹. O 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato (dmit) é o ligante mais estudado deste grupo. Dentre os principais fatores de tais propriedades estão a variada química redox e a acentuada polarizabilidade dos átomos de enxofre.

Assim, devido a necessidade de compreender as transições eletrônicas destes compostos, o objetivo deste trabalho foi o estudo sistemático dos derivados orgânicos de dmit em conjunto com seus isólogos 1,3-ditiola-2-ona-4,5-ditiolato (dmio) e 1,2-ditiola-3-tiona-4,5-ditiolato (dmt), para avaliar os diferentes ambientes químicos dos átomos de enxofre nestes ligantes, através da espectroscopia de fotoabsorção de camada interna para S 1s. As principais transições observadas também foram analisadas em nível *ab initio* para uma atribuição mais precisa.

Resultados e Discussão

Os compostos (PhCO)₂dmit, (PhCO)₂dmio, (PhCO)₂dmt, (Me)₂dmit e o sal Cs₂dmit foram sintetizados e purificados e suas propriedades físicas e espectroscópicas estão de acordo com a literatura¹⁻³. Os espectros de fotoabsorção de camada interna na região do enxofre 1s foram adquiridos em fase sólida na forma de pó, por detecção da produção total de elétrons (TEY), com a utilização da radiação síncrotron, na estação experimental de espectroscopia de absorção de raios-X moles (SXS), localizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

O dmit apresenta três conjuntos de átomos de enxofre não equivalentes em ambientes químicos distintos: tiona, tiola e tiolato. O dmio é estruturalmente semelhante ao dmit, com o enxofre da tiona substituído por um átomo de oxigênio. O dmt, também chamado de β-dmit, apresenta uma conjugação efetiva entre a C=S e o C=C do anel, além de uma ligação S-S, como observado na figura 1. Assim, as estruturas nos espectros devem variar em função destes ambientes químicos.

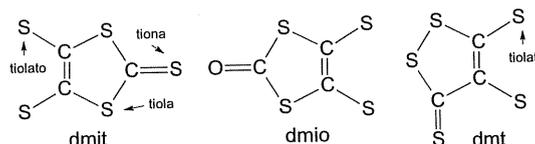


Figura 1. Esquema estrutural do dmit e dmio.

Para avaliar corretamente estes diferentes ambientes químicos, foram realizados cálculos com o pacote GSCF3, que utiliza o método de orbitais virtuais melhorados (IVO) através da utilização de um estado buraco no Hamiltoniano Hartree-Fock⁴. Inicialmente, foram determinadas as geometrias por otimização com a base 6-31G** com o pacote Gamess, para as moléculas neutras. No Cs₂dmit foram adicionadas funções difusas p e d, além de SBKJC para o cátion. As estruturas dos anéis são compatíveis com as informações cristalográficas^{2,3}. Os cálculos do estado buraco foram realizados com bases Huzinaga, e com base de alta qualidade para o S excitado [3112121/51111/1*1*]. Também foram avaliadas funções justas⁵ compactas (1⁺) para analisar o efeito das energias de excitação e ionização seguindo o arranjo de contração [31121211⁺1⁺/511111⁺/ 1⁺1⁺1*1*]. Por exemplo, a tabela 1 relaciona os resultados da transição S 1s(C=S)→π* para valores teóricos e experimentais.

Tabela 1. Atribuição da 1^a transição S 1s(C=S)→π*.

	Exp. (eV)	IVO(eV)	IVO(1 ⁺)*(eV)
(PhCO) ₂ DMIT	2468,4	2472,4	2467,7
(PhCO) ₂ DMT	2467,6	2471,6	2466,9
Cs ₂ DMIT	2468,2	2472,3	2467,6

* (1⁺) função justa.

Conclusões

Os cálculos IVO apresentam resultados compatíveis com o experimental, auxiliando na atribuição de diversas estruturas.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPERJ

¹ Svenstrup, N.; Becher, J. *Synthesis*. 1995, 215. ² Comerlato, N.M., Ferreira, G.B., Skakle, J.M.S., Wardell, J.L. *Acta. Cryst. E* **60**, 2284, 2004. ³ Steimecke, G., Siecer, H.J., Kirmse, R., Dietzsch, W., Hoyer, E. *Phosphorus and Sulfur*, **12**, 237, 1982. ⁴ Kosugi, N.; Kuroda, H.; *Chem. Phys.Lett.* **1980**, *74*, 490. ⁵ Francis, J.T.; Turci, C.C.; Tyliczszak, T.;Souza, G.G.B., Kosugi, N.; Hitchcock. A. P.; *Phys. Rev. A*; **52**, 4665.

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE COMPLEXOS DE Cu (II) COM DMIT E DMT

Laura Joana Silva Lopes (IC)¹, Glaucio B. Ferreira (PQ)^{1*}, Antonio C.O. Guerra^{1,2}(PQ), Nadia M. Comerlato (PQ)¹, Cássia C. Turci (PQ)^{1*} *cassia@iq.ufrj.br*

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

2- Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, DEPBG, Rio de Janeiro.

Palavras Chave: dmit, dmio, dmt, IVO, fotoabsorção.

Introdução

Nas últimas duas décadas os compostos de coordenação do 1,3-ditiola-2-tiona-4,5-ditiolato (dmit) têm sido objeto de inúmeros estudos, devido às suas propriedades de condução elétrica, ferromagnetismo e óptica não linear¹. Dentre os principais fatores de tais propriedades estão a variada química redox e a acentuada polarizabilidade dos átomos de enxofre. Em especial, as técnicas de fotoabsorção são extremamente úteis no estudo de estados não ocupados da camada de valência, cuja participação nos fenômenos de condução e magnetismo é extremamente importante. Assim, devido a necessidade de compreender as transições eletrônicas destes compostos, o objetivo deste trabalho foi o estudo sistemático de complexos de dmit com Cu(II) em conjunto com seu isólogo 1,2-ditiola-3-tiona-4,5-ditiolato (dmt), para avaliar os diferentes ambientes químicos dos átomos de enxofre nestes ligantes, através da espectroscopia de fotoabsorção de camada interna para S 1s. As principais transições observadas também foram analisadas em nível *ab initio* para uma atribuição mais precisa.

Resultados e Discussão

Os compostos [Cu(dmit)₂][NEt₄]₂, [Cu(dmit)₂]Cs₂ foram isolados como sólidos de cor preta e o composto [Cu(dmt)₂]Cs₂ apresentou cor marrom. Todos são estáveis ao ar e solúveis em acetona, acetonitrila, dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Os resultados da análise elementar dos complexos [Cu(dmit)₂][NEt₄]₂ e [Cu(dmit)₂]Cs₂ confirmam a obtenção de complexos tetracoordenados de Cu²⁺ com dmit e dmt. Os espectros de fotoabsorção de camada interna (NEXAFS) na região do enxofre 1s foram adquiridos em fase sólida na forma de pó, por detecção da produção total de elétrons (TEY), com a utilização da radiação síncrotron, na estação experimental de espectroscopia de absorção de raios-X moles (SXS), localizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Espectros de fotoemissão na região de raios-X (XPS) também foram adquiridos e resultados preliminares serão apresentados.

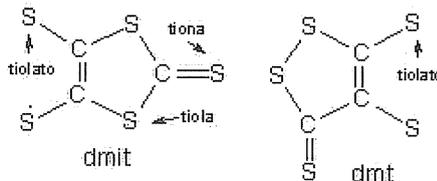


Figura 1. Esquema estrutural do dmit e dmio.

O dmit apresenta três conjuntos de átomos de enxofre não equivalentes em ambientes químicos distintos: tiona, tiola e tiolato. O dmt, também chamado de β-dmit, apresenta uma conjugação efetiva entre a C=S e o C=C do anel, além de uma ligação S-S, como observado na figura 1. Assim, as estruturas nos espectros devem variar em função destes ambientes químicos.

Para avaliar corretamente estes diferentes ambientes químicos, foram realizados cálculos *ab initio* Hartree-Fock com base 6-31G+(d) para os enxofres e carbonos e SBKJC para o átomo metálico, utilizando o pacote Gamess para otimização estrutural e avaliação dos orbitais moleculares destes sistemas. Também foi aplicado o método EICVON sobre os canais de enxofre observados. Estes resultados são preliminares para investigações em andamento para o método de orbitais virtuais melhorados (IVO), utilizando um estado buraco no Hamiltoniano Hartree-Fock². Os resultados preliminares mostram que as estruturas dos anéis são compatíveis com as informações cristalográficas^{3,4}.

Conclusões

Os cálculos apresentam resultados compatíveis com o experimental, auxiliando na atribuição das principais estruturas. Resultados preliminares das análises de XPS revelam, respectivamente, os seguintes potenciais de ionização dos complexos [Cu(dmit)₂][NEt₄]₂, [Cu(dmit)₂]Cs₂ e [Cu(dmt)₂]Cs₂ na região do S 1s: 2.468,2 eV, 2.468,6 eV e 2.468,0 eV.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPERJ

¹ Svenstrup, N.; Becher, J. *Synthesis*. 1995, 215. ² Kosugi, N.; Kuroda, H.; *Chem. Phys. Lett.* 1980, 74, 490. ³ Comerlato, N.M., Ferreira, G.B., Skakle, J.M.S., Wardell, J.L. *Acta. Cryst. E* 60, 2284, 2004. ⁴ Steimecke, G., Siecer, H.J., Kirmse, R., Dietzsch, W., Hoyer, E. *Phosphorus and Sulfur*, 12, 237, 1982.

DFT STUDY OF THE ACTIVATION BARRIER FOR INTRAMOLECULAR 1,5-HYDROGEN SHIFT IN INTERMEDIATE RADICALS DERIVED FROM ARTEMISININ.

Martha T. de Araujo^a (PQ), José Walkimar de M. Carneiro^b (PQ)^{*} and Alex G. Taranto^c (PQ)

^aDepartamento de Físico-Química, ^bDepartamento de Química Inorgânica, (walk@vm.uff.br) ^{a,b}Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-150, Niterói, RJ, Brazil. ^cDepartamento de Saúde, Universidade Estadual de Feira de Santana, Br 116, km 03, 44031-460, Feira de Santana.

Keywords: Malaria, Artemisinin, Mechanism of action, DFT, 1,5 hydrogen transfer.

Introduction

Malaria has been described as the most prevalent and severe infection among the tropic diseases. The prevalent type of malaria is caused by the parasite *Plasmodium falciparum*, which has acquired resistance to the traditional clinical treatments. The advance in the chemotherapy has come from the natural product artemisinin (Figure 1) and its derivatives, due to their potent activity and low toxicity.

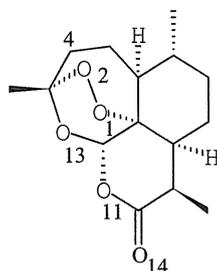


Figure 1: artemisinin structure

The mechanism of action of artemisinin is still under debate. It has been suggested that the mechanism is mediated by heme Fe(II) ion present in the parasite vacuole or in the erythrocytes they infect. It may be accepted that the reaction between artemisinin and Fe(II) starts with a single electron transfer from the Fe(II) ion to the peroxide bond resulting in two possible O-centred radical (radical on O₁ or on O₂) anions. These may then undergo rearrangement by intramolecular 1,5 hydrogen shift to produce a secondary C₄-centred radical, which is presumed to be a potentially cytotoxic species. This process may cause morphological changes in the parasite with its consequent inactivation. In a previous study we used the DFT B3LYP method with the 6-31G(d) basis set to calculate relative energies of intermediates and key transition states of the mechanism of decomposition of artemisinin. Secondary C₄-centred radical was found as the most stable ones. The activation energy of 23.62 kcal/mol was found for 1,5 hydrogen shift in artemisinin. It also has been observed the enlargement of the C₃-O₁₃ bond length, going from 1.520 Å to 1.582 Å, which was considered to be the main origin for the high activation energy for this intramolecular hydrogen shift. In this case, it could be predicted that the migration of the hydrogen atom is coupled with

breaking of the C₃-O₁₃ bond, forming after rearrangement a stable intermediate with a double bond between C₃ and O₂ [1].

Results and Discussion

To test the hypothesis described above, in the present work we employed the same methodology to calculate the activation barriers for intramolecular 1,5-hydrogen shift of several compounds derived from artemisinin. These compounds have the O₁₃ and/or the carbonyl group replaced by a methylene group and lower antimalarial potency (Figure 2). Similarly to the results obtained before, for the present compounds we also found a high activation energy, with values between 22.0 and 24.5 kcal/mol.

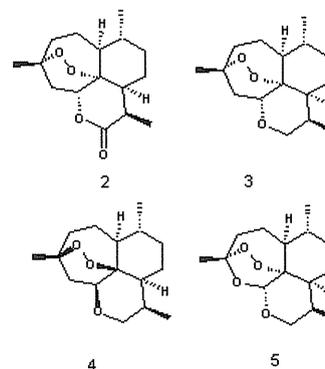


Figure 2: Artemisinin derivatives with the oxygen O₁₃ and/or the carbonyl group replaced by a CH₂ unit.

Conclusion

From these results, we can conclude that although all anionic species with radical centred on C₄ are more stable, the O-centred radical may survive for a time long enough to have some activity. Additionally, the low probability of cleavage of the C₃-C₁₃ bond to form stable intermediates may be related to the lower antimalarial activity of these derivatives.

Acknowledgments

CAPES, CNPq

¹Taranto, A.G; Carneiro, J.W.M. and Araujo, M.T. de, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2006**, *14*, 1546-1557.

INTERACTION BETWEEN ARTEMISININ AND HEMIN⁺ ION.

A DFT STUDY OF STRUCTURES AND INTERACTION ENERGIES

Martha T. de Araujo^a (PQ), Lílian Weitzel C. Paes^b (PQ), José Walkimar de M. Carneiro^b (PQ)^{*} and Alex G. Taranto^c (PQ)

^aDepartamento de Físico-Química, ^bDepartamento de Química Inorgânica ^{*}(walk@vm.uff.br), ^{a, b}Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-150, Niterói, RJ, Brazil. ^cDepartamento de Saúde, Universidade Estadual de Feira de Santana, Br 116, km 03, 44031-460, Feira de Santana, BA, Brazil.

Keywords: Artemisinin, Hemin, Heme, DFT, Malaria.

Introduction

Human malaria is caused by four protozoa parasite types of the genus *Plasmodium*. Among them, *P. Falciparum* is the most virulent. Currently, artemisinins form the most important class of antimalarial available due to their effectiveness against parasites resistance [1]. Their activity is undoubtedly due to the peroxide function. Studies have shown that the reactivity of the peroxide function of artemisinin is related to the following metabolic pathway. Malaria parasite digests the host hemoglobin within its food vacuole to provide itself with aminoacids and to build its own proteins. In this metabolic process, the hemoglobin is degraded into the potentially toxic Fe(II)-heme, which is rapidly oxidized to Fe(III)-heme (hemin⁺ ion) figure 1.

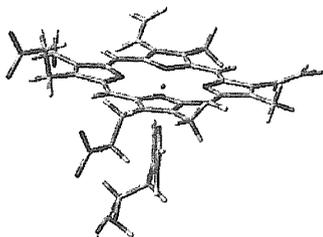


Figure 1: Fe(III)-heme (hemin⁺ ion) structure coordinated to a histidine residue

The activation of artemisinins may produce covalent heme-artemisinin adducts via alkylating free radicals formed by this process. The accumulation of these adducts in the parasites should be toxic and cause their consequent inactivation [1].

In the present work, we study the interaction between the hemin⁺ ion and the artemisinin figure 2.

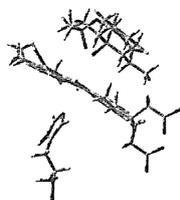


Figure 2: hemin⁺ ion and the artemisinin complex

In a previous work [2], we studied the interaction between the Fe(II)-heme and the artemisinin by means of DFT/UB3LYP calculations using several hybrid basis sets and the LANL2DZ pseudopotential for the iron atom. The hybrid (3-21G + 6-31G(d)) and

the 6-31G(d) basis set show that, for Fe II-heme, the quintet spin state is most stable. For the complexes between heme and artemisinin the quintet state is the most stable at long distances while at short distances the quintet and the septet states are almost isoenergetic. Evaluation of the electron transfer process from the heme group to artemisinin indicated that it involves an activation energy lower than 10 kcal/mol, supporting the possibility that artemisinin reduction may be an important step for its activation.

Results and Discussion

In order to better represent the coordination environment found in hemoglobin, we added a histidine residue to one of the pseudoaxial positions of the hemin unit, which coordinated to the iron Fe³⁺ ion through its sp² nitrogen atom. The calculations were done using the hybrid basis set described above for three different electronic spin states (doublet, quartet and sextet). Our preliminary results show that, for hemin⁺ ion coordinated to a histidine residue, the sextet spin state is 6.1 kcal/mol more stable than the doublet state but only 0.5 kcal/mol more stable than the quartet spin state. Comparison of the dihedral angles taken as a measure of the degree of planarity of the porphyrinic ring show that the quartet spin state has a less distorted geometric arrangement which is closer to X-ray crystal structure of Fe (II)-heme. Similar results were found for hemin⁺ group without histidine residue. Calculations of the hemin⁺ ion-artemisinin complexes at different distances, for both quartet and sextet spin states are in progress.

Conclusion

For Fe(III)-heme coordinated to a histidine residue and without histidine residue, the DFT calculations show that the sextet spin state is more stable than the quartet and doublet spin states, in this order. The results show the sextet spin state has the most distorted geometry.

Acknowledgments

CAPES, CNPq, FAPERJ.

¹Robert G. Ridley, Nature **2002**, 415, 686.

² Araujo. J. Q.; Walkimar. J. de M. Carneiro, Araujo, M. T.; Taranto, A. G. (manuscript in preparation).

THE NATURE OF THE RU-NO BOND IN $trans-[Ru^{II}Cl(NO)(NH_3)_4]^{2+/+}$ AND $trans-[Ru^{II}Cl(NO)(MAC)]^{2+/+}$ COMPLEXES (MAC = TETRAAZAMACROCYCLIC LIGANDS)

Giovanni F. Caramori* (PQ) and Gernot Frenking (PQ)

Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-35032 Marburg, Germany.
caramori@chemie.uni-marburg.de

Keywords: Ruthenium nitrosyl complexes, cyclam, AIM, NBO, and energy decomposition analysis EDA.

Introduction

The nitric oxide chemistry has attracted the attention from chemists in order to develop new storage-release systems, capable to deliver NO to desired targets. Nitrosyl ruthenium complexes can not only scavenge but also release nitric oxide under controlled manner, regulating the NO-level in vivo. Spectroscopic and electrochemical studies¹ of $trans-[Ru^{II}Cl(NO)(cyclam)]^{2+}$ ion show that after the reduction by one electron at $\pi^*(NO)$ orbital, it releases chloride ion fast, yielding oxidized aqua species, from which NO• radical is slowly released. On the other hand, ruthenium tetraammine nitrosyl complexes, $trans-[Ru^{II}(L)(NO)(NH_3)_4]^{q+}$, after the reduction releases NO with rate constants that depends on the trans ligand L.

The aim of this work is to get insight about the nature of Ru-NO bond and to realize how the equatorial ligands such as tetraammines (**1**) and tetraazamacrocycles (**2**) and (**3**) influence the electronic structure of the Ru-NO bond (Figure 1).

Results and Discussion

The nature of the bonds $Ru-NO^+$ and $Ru-NO^0$ has been investigated by means of the energy decomposition analysis EDA, natural bond orbitals NBO, and atoms in molecules AIM. The nature of Ru-NO bond was analyzed not only for the ground state GS, but also to the light-induced metastable states MS1, and MS2, considering two different situations: prior and after one-electron reduction. Geometries, frequencies, and the bonding analysis were calculated at BP86/TZ2P level of theory.

Figure 1. $trans-[Ru^{II}(Cl)(NO)(NH_3)_4]^{2+}$ (**1**), and conformers $trans-III$ (**2**) and $trans-I$ (**3**) of $trans-[Ru^{II}Cl(NO)(cyclam)]^{2+}$

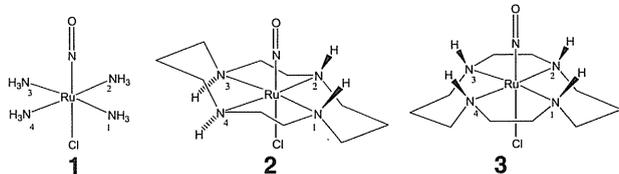


Table 1 shows the EDA results and the calculated Hirshfeld charges of the NO^+ group and the remaining metal fragment in the d^0 low-spin state for the complexes **1-3**, which are depicted as fragments (f2) and (f1) respectively. The results

indicate that the ΔE_{int} is much more negative for **2** and **3** than for **1**. It is attributed to the increase of the orbital ΔE_{orb} , and to the decrease of the electrostatic contribution, ΔE_{int} . The complexes have C_s symmetry with irreducible representation a' and a'' . The orbital interactions can be separated into σ and π . An increase of the ΔE_{π} component is observed from **1** to **3**. The largest contribution to ΔE_{orb} stems from the π -back-donation interaction, which yields 83.4% – 85.9% of the total covalent bonding in the complexes. A similar trend was also observed after the reduction of NO^+ group to NO^0 .

Table 1. EDA of axial NO^+ of $trans-[Ru^{II}(NH_3)_4(Cl)NO]^{2+}$, (**1**) and $trans-[Ru^{II}(mac)(Cl)NO]^{2+}$, (**2-3**) complexes at BP86/TZ2P^a

Parameters	1	2	3
	GS	GS	GS
symmetry	C_s	C_s	C_s
ΔE_{int}	-69.2	-94.9	-97.8
ΔE_{pauli}	144.2	157.5	157.1
ΔE_{elstat}	46.3	38.5	37.4
ΔE_{orb}	-259.6	-290.9	-292.3
$\Delta E_{(A')}$	-151.3	-166.4	-166.8
$\Delta E_{(A'')}$	-108.3	-124.5	-125.5
ΔE_{σ}	-43.0	-41.9	-41.3
ΔE_{π}^b	-216.6	-249.0	-251.0
	(83.4%)	(85.6%)	(85.9%)
$-D_e$	-58.7	-79.7	-82.1
ΔE_{prep}	10.5	15.2	15.7
$q(f1)^c$	1.81	1.88	1.89
$q(f2)$	0.19	0.12	0.11

^aEnergy contributions in kcal.mol⁻¹. ^bThe value in parentheses gives the percentage contribution to the total orbital interactions, ΔE_{orb} . ^cHirshfeld charges for fragments

Conclusions

Not only the EDA, but also, geometries, NBO, and AIM analyses are convergent, indicating that the Ru-NO bonds become stronger when tetraazamacrocycles are employed as equatorial ligands while a weakening of the Ru-Cl bond is observed as well.

Acknowledgments

The authors thank the computer center at HRZ Marburg. G. F. Caramori thanks the CNPq – Brasil, for a post-doctoral scholarship (grant: 200786/2006-7).

¹ Lang, D. R.; Davis, J. A.; Lopes, L. G. F.; Ferro, A. A.; Vasconcellos, L. C. G.; Franco, D. W.; Tfouni, E.; Wieraszko, A.; Clarke, M. J. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2294.

DESENVOLVIMENTO E TEORIA GAUSSIAN-3 + CEP (G3CEP) EM CÁLCULOS DE BARREIRAS DE ROTAÇÃO.

Lucas Colucci Ducati (PG), Roberto Rittner (PQ), Rogério Custodio* (PQ). roger@iqm.unicamp.br.

Instituto de Química, UNICAMP – Caixa Postal 6154; CEP-13084-862.

Palavras Chave: G3, Barreira de Rotação, ECP, CEP.

Introdução

O método G3, tem sido utilizado para predição de dados termoquímicos experimentais com boa precisão a baixo custo computacional.¹

Outra opção para minimizar o custo computacional sem perda significativa de precisão é o uso de ECP para “simplificar” as funções de base utilizadas.

Esta opção tem sido evitada por falta de desenvolvimento apropriado. Neste trabalho utilizamos uma nova combinação do método G3 incluindo o pseudo potencial do tipo CEP para predição de barreira de rotação.²

Detalhes do método estão sendo apresentados em outro trabalho.

Resultados e Discussão

A superfície de energia potencial (SEP) G3CEP (Figura 1, esquerda) para H₂O₂ superestima a energia experimental da maior barreira (H-O-O-H = 0°) em 12,38% e subestima a menor em 9,02% (H-O-O-H = 180°). Entretanto reproduziu fielmente a conformação mais estável obtida experimentalmente³ (*anticlinal*, H-O-O-H = 110°).

Para o H₃COH, a SEP (Figura 1, direita) calculada subestima a energia das barreiras experimentais (H-C-O-H = 0° e 120°) em 11,89%, predizendo corretamente a conformação estável (*sinclinal*, H-C-O-H = 60°) obtida experimentalmente⁴.

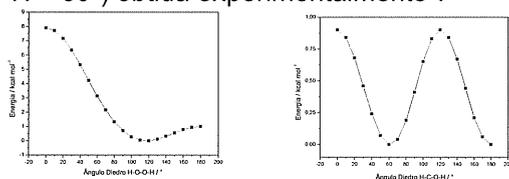


Figura 1. Barreira de energia potencial do peróxido de hidrogênio (esquerda) e metanol (direita) em nível G3CEP.

A SEP da H₄N₂ (Figura 2, esquerda) superestima a energia da maior barreira (H-N-N-H = 0°) em 5,25%. Entretanto para menor barreira (H-N-N-H = 180°) esse valor é subestimando 7,62%. Contudo o conformero mais estável apresentado é o mesmo que o obtido experimentalmente⁵ (*sinclinal*, H-N-N-H = 90°).

Para a H₃CNH₂ a superfície de energia potencial também subestima a energia da barreira de rotação experimental (H-C-N-H = 0° e 120°) em 4,55% entretanto, reproduzir fielmente a conformação experimental (*sinclinal*, H-C-N-H = 60°) mais estável⁶ (Figura 2, direita).

Para a H₆C₂, a SEP (Figura 3) subestimou a energia experimental da barreira de rotação (H-C-C-H = 0° e 120°) em 2,75%, sendo que conformero *sinclinal* (H-C-C-H = 60°) é o mais estável, o que condiz com os dados experimentais.⁷

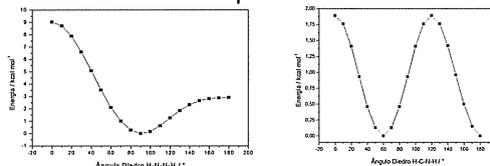


Figura 2. Barreira de energia potencial da hidrazina (esquerda) e metilamina (direita) em nível G3CEP.

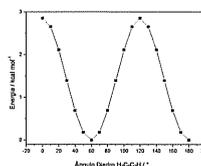


Figura 3. Barreira de energia potencial do etano em nível G3CEP.

Dentre todas as energias que constituem a energia G3CEP a componente MP4CEP é responsável 99% da energia total do método, sendo que as correções da base G3LargeCEP e E(2DF,P)CEP contribuem com aproximadamente 0,5% cada. Apesar de pequenas, essas correções influenciam na altura das barreiras das SEP.

Conclusões

O método G3CEP apresentou desvio máximo de até 8% de resultados G3; e de 2,75% a 12,38% de resultados para as barreiras de rotação experimentais, sendo que a contribuição EMP4CEP é responsável por 99% da energia total G3CEP e as correções E(G3Large)CEP e E(2DF,P)CEP são determinantes na modulação das barreiras rotacionais.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V. e Pople, J. A. *J. Chem Phys.* **1998**, 109, 7764.

² Stevens, W.J.; Krauss, M.; Basch, H.; e Jasien, P.G.; *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 612.

³ <http://srdata.nist.gov/cccbdb/exprobar2.asp?casno=7722841&ti=1>

⁴ Herbst, E.; Messer, J. K.; De Lucia, F. C. e Helminger, Paul, *J. Mol. Spect.* **1985**, 108, 42.

⁵ <http://srdata.nist.gov/cccbdb/exprobar2.asp?casno=302012&ti=1>

⁶ <http://srdata.nist.gov/cccbdb/exprobar2.asp?casno=74895&ti=1>

⁷ Gurvich, L.V.; Veyts, I. V.; Alcock, C. B.; “Thermodynamic Properties of Individual Substances”, Fourth Edition, Hemisphere Pub. Co., New York, **1989**.

ON RELATIONSHIP BETWEEN CORE-ELECTRON BINDING ENERGY SHIFT AND TAFT INDUCTIVE CONSTANT (σ_i) IN CYCLOHEXANE DERIVATIVES.

Yuji Takahata (PQ)*

Department of Chemistry, State University of Campinas, Cidade Universitária Zeferino Vaz, Distrito de Barão Geraldo, Campinas 13084-862, Brazil, taka@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: CEBE, σ_i , DFT, cyclohexanes.

Introduction

According to Taft¹, Hammett substituent constants at *para* (σ_p) and *meta* (σ_m) positions of a substituted benzene, can be given by the sum of inductive σ_i and resonance σ_R contributions: $\sigma_p = \sigma_i + \sigma_R$, and $\sigma_m = \sigma_i + 0.33 \sigma_R$. If experimental σ_p and σ_m are substituted into the two equations, experimental σ_i and σ_R values can be obtained². Because benzene ring is a π system, substitution effect on the ring atoms is caused by both inductive(I) and resonance(R) effect. The inductive effect exerts through σ -bonds, while resonance effect through π -bonds. In the present work we assume that there exists a linear relationship between core-electron binding energy shift(CEBE) and σ_i in π -systems such as cyclohexane derivatives $C_6H_{11}-X$. Substituent effect in cyclohexane derivatives is only through inductive. There is no resonance effect in the π -systems. The object of the present work is to investigate the relation between

CEBE of cyclohexane derivatives $C_6H_{11}-X$ and the experimental σ_i . The CEBEs of ring carbon atoms in cyclohexane derivatives were calculated using DFT with the previously established scheme³: $\Delta E_{K\sigma}$ (PW86x-PW91c/TZP+C_{rel})/HF/6-31G*. Molecular geometry was optimized with HF/6-31G**. We used the Amsterdam Density Functional (ADF) package to calculate CEBEs in this study.

Results e Discussions

Table 1 lists Δ CEBEs, in unit of eV, at *ortho*, *meta* and *para* carbon atom in cyclohexane derivatives. Also listed is experimental Taft inductive constant (σ_i). The numerical Δ CEBE values are generally close to those of σ_i . Agreement between Δ CEBE and σ_i is especially good for electron withdrawing substituents such as NO₂, CN, CHO. Table 2 lists results of linear regression in a form of $Y=A+B*X$ between σ_i (=Y) and Δ CEBE (=X) for the three data sets, *ortho*, *meta* and *para* in Table 1. The quality of fitting is almost identical for *meta* and *para* data sets. Correlation coefficient (R) for the *meta* data set is 0.94, which is the highest among the three. Its standard deviation (SD) is 0.07. Fig. 1 plots the linear regression for the *meta* data set.

Table 1. Δ CEBE (in eV) of cyclohexane derivative vs. Taft inductive constant σ_i

Substituent	Δ CEBE	Δ CEBE	Δ CEBE	σ_i
	C2(<i>ortho</i>)	C3(<i>meta</i>)	C4(<i>para</i>)	
NO ₂	0.74	0.633	0.544	0.70
CN	0.696	0.568	0.506	0.60
CHO	0.434	0.348	0.32	0.37
COOH	0.137	0.181	0.177	0.30
COMe	0.279	0.233	0.232	0.31
F	0.295	0.384	0.307	0.48
OH	0.015	0.166	0.132	0.33
Me	-0.121	-0.036	-0.027	-0.01
CH=CH ₂	-0.074	0.014	0.025	0.16
OMe	-0.069	0.111	0.077	0.31
NH ₂	-0.073	0.049	0.02	0.31

Table 2. Linear regression $Y=A+B*X$ between σ_i (=Y) and Δ CEBE (=X). R: correlation constant, SD: standard deviation, n: number of samples

	A	B	R	SD	n
<i>ortho</i>	0,24	0,55	0,87	0,1	11
<i>meta</i>	0,15	0,83	0,94	0,07	11
<i>para</i>	0,16	0,92	0,91	0,08	11

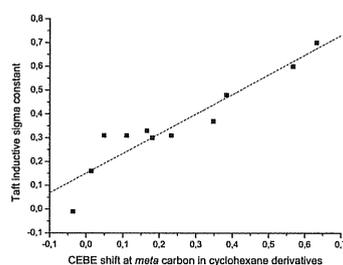


Figure 1. Linear regression between σ_i and Δ CEBE of *meta* carbon.

Conclusions

High correlation was observed between Δ CEBE at *meta* (and *para*) carbon atom in cyclohexane derivative and experimental Taft inductive constant (σ_i). Numerical value of Δ CEBE expressed in unit of eV coincides close to that of σ_i .

Acknowledgements

FAPESP, CNPq

¹ R.W. Taft, in Steric Effects in Organic Chemistry, M. S. Newman (Ed), Wiley, New York, 1956, p. 556-675.

² M. Segala, Y. Takahata, D.P. Chong, J. Mol. Struct. THEOCHEM, **2006**, 758, 61.

³ Y. Takahata, D.P. Chong, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **2003**, 133, 69.

CORREÇÃO DE ANARMONICIDADE DO TRANS-ÁCIDO FÓRMICO.

Marcelo de Sousa^{1*} (PG), Yoshiuky Hase¹

¹DFQ-IQ-Unicamp, CP 6154, CEP 13084-862, Campinas, SP

*sousa@iqm.unicamp.br

Palavras chaves: correção de anarmonicidade, ácido fórmico, frequências harmônicas.

Introdução

Neste trabalho apresentamos uma maneira menos complicada de se realizar a correção de anarmonicidade para frequências experimentais. Utilizando o *trans*-ácido fórmico como modelo, foi realizado a análise de coordenadas normais a partir das frequências experimentais¹. O campo de força obtido juntamente com as frequências harmônicas, corrigidas pela regra de Dennison^{2,3}, foram alicados ao pacote NCT (Normal Coordinate Treatment)⁴ com a finalidade de se obter os coeficientes de correção de anarmonicidades.

Resultados e Discussão

Os cálculos foram realizados em princípio para a obtenção do campo de força de simetria do *trans*-ácido fórmico. Este campo foi calculado a partir de 24 moléculas substituídas isotopicamente¹. Dos 31 termos de constante de força os termos de interação $f(\text{OH}, \text{C}=\text{O})$ e $f(\text{OH}, \text{OCO})$ não foram possíveis de serem liberados no ajuste. A partir deste campo e das frequências harmônicas corrigidas pela regra de Dennison² foram calculados os coeficientes de correção de anarmonicidades para os modos de vibração da molécula que estão no plano. Estes coeficientes podem ser vistos na tabela logo abaixo,

1. Coeficientes de correção de anarmonicidades

Estir.-OH	1,077
Estir.-CH	1,086
Estir.-C=O	1,030
Estir.-C-O	1,027
Defor.-COH	1,034
Defor.-OCO	1,033
Defor.-OCH	1,02

Estir= Estiramento
Defor=Deformação

Para estes coeficientes a diferença média entre as frequências harmônicas corrigidas por Dennison e frequências harmônicas calculadas

eram 5.62. Pode ser visto que os coeficientes de correção de anarmonicidades dos modos de estiramentos OH (1,077) e CH (1,086) eram os maiores e apresentavam módulos relativamente próximos. Da mesma maneira os coeficientes dos outros modos de vibração também apresentavam valores aproximados entre si. Visto esta proximidade entre estes coeficientes um novo ajuste foi submetido. Agora, considerando um coeficiente para os modos de estiramentos OH e CH e outro para todos os modos no plano. A tabela a seguir mostra os coeficientes obtidos com o novo ajuste,

2. Coeficientes de correção de anarmonicidades

Esti.-OH e CH	1,080
Outros modos	1,029

Para estes coeficientes as diferenças médias entre as frequências harmônicas corrigidas por Dennison e as frequências harmônicas calculadas eram 6,12.

Neste sentido, pode ser visto que dois entre aqueles sete coeficientes puderam explicar a correção de anarmonicidade para molécula que foi estudada.

Conclusões

Este trabalho mostrou uma maneira uma menos complicada de se fazer a correção de anarmonicidade para o *trans*-ácido fórmico. Assim, a partir destes resultados há o interesse de se expandir este método e estes coeficientes para se fazer a correção de anarmonicidade de moléculas mais complexas.

Agradecimentos

O autor(M.S) deste trabalho agradece ao CNPq pela bolsa de estudos concedida (processo 135177/2005-7)

1.R. L. Redginton, *J. Mol. Spectry*, **65**, 171,(1977).

2.D. M Dennison, *Revs. Modern. Phys.* **20**, 313,(1951).

3. G. E. Hasen and D. M. Dennison, *J. Chem. Phys.* **12**, 175,(1940).

4.Y. Hase, *Quim. Nova*, **27**(4),664-667,(2004).

ANÁLISE DE COORDENADAS NORMAIS DO DÍMERO DO ÁCIDO FÓRMICO UTILIZANDO UM CAMPO DE FORÇA CCSD.

Marcelo de Sousa (PG)^{1*}, Luciano N. Vidal (PG), Yoshiyuki Hase (PQ) e Pedro A. M. Vazquez¹ (PQ).

*sousa@iqm.unicamp.br

¹DFQ-IQ-UNICAMP, CP 6154, CEP 13084-862, Campinas, SP.

Palavras Chave: Ácido Fórmico - dímero, Campo de Força, Análise de Coordenadas Normais, CCSD, Potential Energy Distribution.

Introdução

As constantes de força quadráticas do dímero do ácido fórmico foram calculadas utilizando o método Coupled Cluster com excitações simples e duplas, CCSD, com funções de base *correlation consistent* dupla- ζ aumentadas, aug-cc-pVDZ, e posteriormente submetidas ao tratamento de coordenadas normais para determinar a Distribuição de Energia Potencial e, por conseguinte, obter uma atribuição para os modos normais de vibração do dímero neste campo de força. Para fins de comparação, campos de força quadráticos também foram calculados nos níveis Hartree-Fock, MP2 e B3LYP, com bases aug-cc-pVDZ, e comparados com as previsões do método CCSD.

Resultados e Discussão

As frequências harmônicas CCSD/aug-cc-pVDZ são comparadas com os valores medidos, relativos à transições fundamentais, onde o método de *scaling* é aplicado sobre os valores observados para que se possa obter uma estimativa das frequências harmônicas experimentais. Em virtude da restrição de espaço, somente as frequências dos modos de simetria A_g são listados na Tabela I, que contém valores MP2, B3LYP, CCSD e experimentais das frequências vibracionais do dímero.

Conclusões

Restringindo a análise dos resultados somente às frequências das vibrações A_g listadas na Tabela I, a previsão dos métodos B3LYP, MP2 e CCSD são similares a bastante satisfatórias, quando comparadas aos valores observados experimentalmente. Por outro lado, quando todas

as 24 frequências fundamentais do dímero do ácido fórmico são tomadas para análise, observa-se um menor desvio entre as frequências observadas às calculadas no nível de teoria CCSD/aug-cc-pVDZ. Isso mostra que os métodos mais sofisticados, que incluem a correlação eletrônica, descrevem o campo de força com mais precisão.

Tabela I. Frequências harmônicas calculadas e experimentais (em cm⁻¹) das vibrações de espécie A_g do dímero de ácido fórmico.

	MP2	B3LYP	CCSD	EXP ¹
$\nu_1(a_g)$	3160,82	3085,20	3330,89	3195,86
$\nu_2(a_g)$	3151,26	3072,17	3136,51	3105,30
$\nu_3(a_g)$	1690,49	1686,18	1732,68	1694,05
$\nu_4(a_g)$	1478,55	1478,03	1487,11	1435,38
$\nu_5(a_g)$	1393,68	1386,65	1404,63	1394,80
$\nu_6(a_g)$	1240,69	1254,37	1238,55	1231,48
$\nu_7(a_g)$	672,27	680,17	675,80	686,75
$\nu_8(a_g)$	211,39	211,11	198,37	no
$\nu_9(a_g)$	169,94	174,19	165,29	138,97

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CENAPAD-SP pelos recursos computacionais alocados. MS e LNV agradecem ao CNPq (processos 135177/2005-7 e 141888/2004-0, respectivamente) pelas bolsas de estudo concedidas.

¹ Bertie, J. E.; Michaelian, K. H.; Eysel, H. H.; Hager, D., *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 4779. Bertie, J. E.; Michaelian, K. H.; *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 886.

THE LOWEST-LYING SINGLET AND TRIPLET ELECTRONIC STATES OF RhB

Antonio Carlos Borin^{1*} (PQ) and João Paulo Gobbo¹ (PG)

*anchorin@iq.usp.br

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Professor Lineu Prestes 748, 05508-900, São Paulo, SP, Brazil
Palavras Chave: Transition Metal Borides, Rhodium Boride and Diatomics.

Introduction

There has been a great interest in transition metal compounds because of their importance in high temperature physics and catalysis, for instance. Despite of it, very little is known about transition metal borides, of which RhB is the only species that has been studied experimentally¹. But, the experiment is not conclusive and the authors have risen a question about the electronic nature of the so called $[20.0]1\Sigma^+$ excited state. In order to answer the questions posed by the experimentalists, in this work we have investigated the lowest-lying singlet and triplet electronic states of RhB, employing the CASSCF/CASPT2 approach, with quadruple-zeta basis sets. Relativistic corrections were taken into account through Douglas-Kroll approximation.

Results and Discussion

The potential energy curves for the lowest-lying states of RhB are shown in Fig.1 and spectroscopic constants are in Table 1.

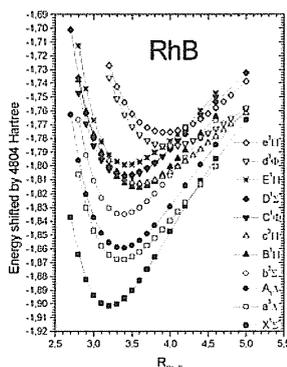


Figure 1. Potential Energy Curves for RhB.

Table 1. Spectroscopic constants for the experimentally observed states.

State	R_0 (Å)	ω_e (cm ⁻¹)	$\Delta G_{1/2}$ (cm ⁻¹)	T_0 (cm ⁻¹)
$X^1\Sigma^+$	1.698	924	922	0
Exp.	1.691		920	0
$D^1\Sigma^+$	1.823	750	712	20700
Exp.	1.818		628	19979

Our findings² corroborate the interpretation given by Chowdhury and Balfour¹ to the ground state ($X^1\Sigma^+$), which is described by a single configuration, $(0.92)|\dots 10\sigma^2 11\sigma^2 5\pi^4 2\delta^4\rangle$. As to the $[20.0]1\Sigma^+$ ($D^1\Sigma^+$) state, which could not be determined experimentally, our results indicate that its wave function $((0.85)|\dots 10\sigma^2 11\sigma^1 5\pi^4 2\delta^4 12\sigma^1\rangle)$ differs from that of the ground state by a single excitation, $11\sigma \rightarrow 12\sigma$.

We have also found three other electronic states below the $[20.0]1\Sigma^+$ state: $A^1\Delta$ ($R_e = 1.777$ Å, $\omega_e = 793$ cm⁻¹ and $T_e = 9221$ cm⁻¹), $B^1\Pi$ ($R_e = 1.893$ Å, $\omega_e = 657$ cm⁻¹ and $T_e = 18881$ cm⁻¹) and $C^1\Phi$ ($R_e = 1.810$ Å, $\omega_e = 694$ cm⁻¹ and $T_e = 20551$ cm⁻¹). The $A^1\Delta$ state differs from the $X^1\Sigma^+$ state by a single excitation of the type $2\delta \rightarrow 12\sigma$, while the B and C states differ from the ground state by a single excitation of the type $2\delta \rightarrow 6\pi$.

The others low-lying states are: $a^3\Delta$ ($R_e = 1.782$ Å, $\omega_e = 805$ cm⁻¹ and $T_e = 7337$ cm⁻¹), $b^3\Sigma^+$ ($R_e = 1.782$ Å, $\omega_e = 800$ cm⁻¹ and $T_e = 14628$ cm⁻¹), $c^3\Pi$ ($R_e = 1.902$ Å, $\omega_e = 630$ cm⁻¹ and $T_e = 19453$ cm⁻¹), $E^1\Pi$ ($R_e = 1.823$ Å, $\omega_e = 741$ cm⁻¹ and $T_e = 22455$ cm⁻¹), $d^3\Phi$ ($R_e = 2.106$ Å, $\omega_e = 493$ cm⁻¹ and $T_e = 25407$ cm⁻¹) and $e^3\Pi$ ($R_e = 2.083$ Å, $\omega_e = 584$ cm⁻¹ and $T_e = 27657$ cm⁻¹).

Conclusion

In agreement with the experimental findings, the RhB ground state was identified as being the $X^1\Sigma^+$ state. However, in contrast to the proposed explanation, the low-lying $[20.0]1\Sigma^+$ state located at 20700 cm⁻¹ (experimental: 19979 cm⁻¹) is dominated by the $|\dots 10\sigma^2 11\sigma^1 5\pi^4 2\delta^4 12\sigma^1\rangle$ electronic configuration. Other singlet and triplet electronic states have been studied, thus supplying important information to help understanding the nature of this transition metal diatomic species.

Acknowledgement

FAPESP, CNPq

¹ Chowdhury, P. K. and Balfour, W. J. *J. Chem. Phys.* **2006**, 124, 216101.² Gobbo, J. P. and Borin, A. C. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 011102.

A THEORETICAL STUDY OF BINDING AND ELECTRONIC SPECTRUM OF THE Mo_2 Antonio Carlos Borin^{1,*} (PQ), João Paulo Gobbo¹ (PG) and Björn O. Roos²

*ancborin@iq.usp.br

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Professor Lineu Prestes 748, 05508-900, São Paulo, SP, Brazil²Department of Theoretical Chemistry, Chemical Center, P. O. Box 124, S-22100, Lund, Sweden

Palavras Chave: Transition Metal Dimers, Molybdenum dimer, metal-metal multiple bond

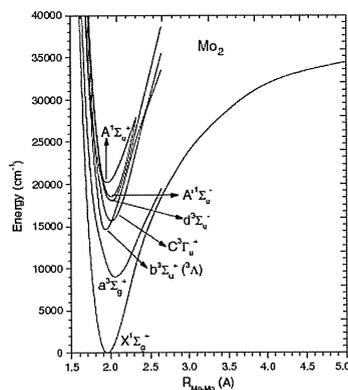
Introduction

During the last decade, theoretical and experimental methods have contributed to increase our knowledge on the nature of metal-metal chemical bond between transition metal atoms, which has been important to our understanding of both technological and fundamental features, such as chemisorption and catalysis of surface chemical reactions. If one focuses on the metal-metal bonding aspects, the group VIB transition metal dimers (Cr_2 , Mo_2 and W_2) have the possibility to form chemical bonds of order six, involving the nd and the (n+1)s atomic orbitals. In this work¹ we have tried to clarify the chemical bond and the electronic spectrum of Mo_2 with the CASSCF/CASPT2 approach, with extended basis sets (ANO-RCC type) and inclusion of scalar relativistic effects (Douglas-Kroll-Hess approximation).

Results and Discussion

The potential energy curves for the seven low-lying singlet and triplet states of Mo_2 are shown in Figure 1.

Figure 1. Potential Energy Curves for Mo_2 .



The ground state of the Mo atom is 7S_3 with electronic configuration $4d^5 5s^1$, with the first excited state of the same configuration 1.33 eV

above it. So, the $^1\Sigma_g^+$ is the ground state, and dissociates to two ground state atoms. The six unpaired electrons on each atom can, in principle, form a sextuple bond. This is what happens to Mo_2 , to a greater extent than in Cr_2 . The computed spectroscopic constants for the X state corresponds to an equilibrium internuclear distance of 1.950 Å, $\omega_e = 459 \text{ cm}^{-1}$ and a dissociation energy of 4.41 eV, that is in good agreement with the experimental values³ (1.938 Å, 477 cm^{-1} and 4.28 eV for R_e , ω_e and D_0 respectively).

The effective bond order^{1,2} for the ground state is 5.2, indicating that its multiplicity is actually close to 6. Its wave function is dominated by one configuration $(0.81)|9\sigma_g^2 2\delta_g^4 10\sigma_g^2 5\pi_u^4\rangle$.

The first excited state is computed to be the $a^3\Sigma_u^+$ ($R_e = 2.063 \text{ Å}$, $\omega_e = 393 \text{ cm}^{-1}$ and $T_e = 8192 \text{ cm}^{-1}$) in agreement with experiment values ($\omega_e = 393 \text{ cm}^{-1}$ and $T_e = 8023 \text{ cm}^{-1}$). This state differs from the ground state by a $\delta_g \rightarrow \delta_u$ excitation.

The others low-lying states are: $b^3\Sigma_u^+$ ($R_e = 1.931 \text{ Å}$, $\omega_e = 581 \text{ cm}^{-1}$ and $T_e = 8912 \text{ cm}^{-1}$), $c^3\Gamma_u$ ($R_e = 2.010 \text{ Å}$, $\omega_e = 447 \text{ cm}^{-1}$ and $T_e = 15671 \text{ cm}^{-1}$), $d^3\Sigma_u^-$ ($R_e = 2.008 \text{ Å}$, $\omega_e = 450 \text{ cm}^{-1}$ and $T_e = 17990 \text{ cm}^{-1}$), $A^1\Sigma_u^-$ ($R_e = 2.004 \text{ Å}$, $\omega_e = 458 \text{ cm}^{-1}$ and $T_e = 18831 \text{ cm}^{-1}$) and $A^1\Sigma_u^+$ ($R_e = 1.947 \text{ Å}$, $\omega_e = 392 \text{ cm}^{-1}$ and $T_e = 20103 \text{ cm}^{-1}$).

Conclusion

Based on the effective bond^{1,2} order analysis, the chemical bond between the molybdenum atoms in the $\text{Mo}_2 X^1\Sigma_g^+$ state can be described as a sextuple bond. We have also identified the experimentally observed $A^1\Sigma_u^+$ state.

Acknowledgement

FAPESP, CNPq, Lund University.

¹ Borin, A. C.; Gobbo, J. P. and Roos, B. O. *Chem. Phys.*, **2007**, Article in Press.

² Roos, B. O.; Borin, A. C. and Gagliardi, L. *Angew. Chim. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1469.

³ Morse, M. D. *Chem. Rev.*, **1986**, 86, 1049.

ESTUDO QSAR PARA PIRAZOLINA E ANÁLOGOS COM A ATIVIDADE INIBIDORA DO VÍRUS DO NILO OCIDENTAL ("WEST NILE VIRUS")

Michely Cristina Silveira¹(IC), Rafael Rodrigues do Nascimento¹(PG), Mariane Lopes de Paiva¹ (PG) Aline Thaís Bruni^{2*} (PQ).

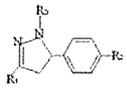
*atbruni@gmail.com

¹ Departamento de Física, IBILCE-UNESP. Rua Cristóvão Colombo, 2265. Jardim Nazareth. São José do Rio Preto, SP. ² Centro Universitário de Rio Preto (UNIRP). Rua Yvette Gabriel Atique, 45. Boa Vista São. José do Rio Preto, SP.

Palavras Chave: Pirazolina, Dengue, QSAR.

Introdução

A dengue é uma doença que se tornou um problema mundial de saúde pública devido a sua rápida expansão. É causada por um *arbovírus*, membro do gênero *Flavivirus* pertencente à família dos *Flaviviridae*. Neste trabalho foram analisadas 13 estruturas contendo três substituintes para a Pirazolina.¹ Estes compostos apresentam atividade de inibir o Vírus do Nilo Ocidental (*West Nile Virus*), um dos membros da família *Flaviviridae*, do qual também fazem parte os vírus da dengue, da hepatite C (HCV), da febre amarela etc. A Figura 1 mostra a estrutura básica da Pirazolina e seis desses compostos com os respectivos substituintes e valores de atividade.



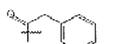
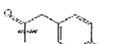
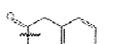
Compostos	R1	R2	R3	EC ₅₀ µM	CC ₅₀ µM
1		Cl		225	>300
2		Cl		20	65
3		Cl		19	>300
4		Cl		60	90
5		Br		19	>300
6		F		59	100

Figura 1. Estrutura básica da Pirazolina e alguns de seus derivados.

O objetivo deste trabalho é determinar quais descritores teóricos estão associados às respostas biológicas desses compostos, possibilitando, assim, o esclarecimento de seus mecanismos de ação. Para o estudo, a análise conformacional foi conduzida e os conformeros de menor energia foram otimizados pelo método semi-empírico AM1. Após a otimização, um cálculo *single point* com o método *ab-initio* HF/6-31G** foi realizado como o objetivo de se calcularem os descritores utilizados: valor da entalpia, dipolo, log_P, cargas parciais de Mülliken e eletrostáticas, energias de HOMO e LUMO, volume, área, ovalidade, eletronegatividade, massa molar. Todo esse procedimento foi realizado no programa SPARTAN'06 para Linux. Em relação à análise quimiométrica foram utilizados os programas de

Matlab e Pirouette; os dados foram autoescalados e submetidos às sub-rotinas correspondentes de PCA e PLS.

Resultados e Discussão

O gráfico de *scores* resultante da PCA mostrou que surgiram dentre os compostos estudados três classes distintas, privilegiando os três níveis de atividade: baixo (compostos 2,3,5,7,9,10,11,13), médio (compostos 5 e 6) e alto (compostos 1 e 8). Para os *loadings* foi obtido o seguinte resultado:

PC1= 0,5323 E_{HOMO} + 0,3347 qR₃ - 0, 4914 Dip_x - 0,3675Volume.

PC2 = 0,6235 E_{HOMO} + 0,2437qR₃ - 0, 2943 Dip_x - 0,1275Volume.

Para o modelo PLS foram encontrados bons coeficientes de correlação (R²= 0,91 e Q²=0,87) para LogEC₅₀. O vetor de regressão (Y= 0,4028 E_{HOMO} + 0,3914 qR₃ + 0,1085Dip_x - 0,2089 Volume) mostra que a energia do HOMO e a carga eletrostática no substituinte R₃ são as variáveis de maior influência na descrição da atividade. Para o LogCC₅₀ não foi encontrada uma boa correlação.

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, variáveis eletrostáticas e de estrutura foram importantes para descrever a atividade. O modelo PLS encontrou uma boa correlação com as variáveis teóricas estudadas, mostrando que para os derivados da Pirazolina a carga no substituinte na posição 3 e a energia do orbital molecular de mais alta energia ocupado (HOMO) são importantes para a construção de um modelo preditivo. Novas variáveis serão investigadas para a obtenção de uma correlação adequada com o LogCC₅₀ e para a elucidação da influência dos substituintes na atividade desses compostos.

Agradecimentos

Agradecemos ao CENAPAD e ao Prof. Dr. Vitor Barbanti Pereira Leite pelos equipamentos e programas utilizados nos cálculos.

¹. Goodell, J. R.; Puig-Basagoiti, F.; M.Forshey, B.; Shi, P.Y.; Ferguson D. M.; *Jornal. Med. Chem.* 2006, 49, 2127.

THE PARTICLE IN THE BOX IN THE MOMENTUM REPRESENTATION

Willian Hermoso* (PG), Fernando Rei Ornellas (PQ)

*whermoso@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 26.077, São Paulo, 05513-970, São Paulo, Brazil

Keywords: momentum representation, particle in the box.

Introduction

Usually, the wavefunction is pictured in the position representation, but can also be pictured in the momentum representation. There are two ways to obtain these wavefunctions. One is through a Fourier transform of the solution in the position representation, and the other is to solve the wave equation in the momentum representation. In this work, we are concerned with the particle in the box model and we will show a different perspective of approaching and solving the quantum mechanical equations.

Result and Discussion

Fourier transform

For simplicity and ease of visualization, we restrict ourselves to the ground state. As it is well-known (1) the wavefunction can be written as

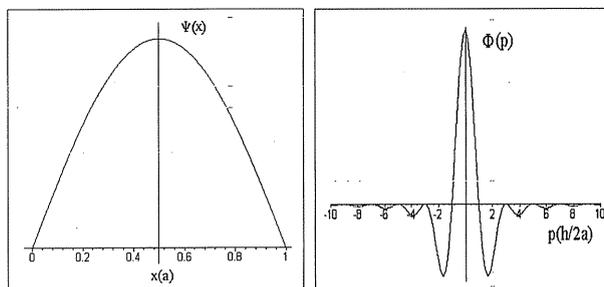
$$\Psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a}$$

Its Fourier transform leads to the corresponding wavefunction in the momentum representation, which can be written as

$$\Phi_1(p) = \sqrt{\frac{h}{2\pi^2 a}} \left(\frac{p_1}{p_1^2 - p^2} \right) (1 + e^{-ipa/h}) \quad (2)$$

A graphical picture of the ground state wavefunction in these two representations is shown in Figure 1.

Figure 1. Ground state wavefunctions in the position (left) and momentum (right) representations.



Clear in it is that there is a spread in the momentum of the particle, contrasting with what is usually discussed in the text-books that the momentum is given by $\pm(2mE)^{1/2}$. A general solution to this problem can be written as where p_n is the classical value of the momentum¹.

Equation in the momentum representation

$$\Phi_n(p) = \sqrt{\frac{h}{2\pi^2 a}} \left(\frac{p_n}{p_n^2 - p^2} \right) \left(1 - (-1)^n e^{-2ipna/h} \right)$$

The general form of Schrödinger equation in the momentum representation is

$$\frac{p^2}{2m} \Phi(p) + \int dp' U(p-p') \Phi(p') = E \Phi(p)$$

where $U(p)$ is the Fourier transform of the potential energy in the position space.

For the particle in a box model, the solution of this equation directly in the momentum representation is not an easy problem, for in the evaluation of the kernel $U(p-p')$, we are faced with discontinuities and infinities. For a very large ($a \rightarrow \infty$) box, the Schrödinger equation can be approximated by that of a free particle

$$\frac{p^2}{2m} \Phi(p) = E \Phi(p)$$

and its mathematical solution is²

$$\Phi(p) = A_+ \delta(p - p_0) + A_- \delta(p + p_0)$$

In this work, we discuss the constraints that can be imposed to derive the corresponding energy values as obtained in the usual position representation.

Conclusion

Despite the difficulty of obtaining the solution in the momentum representation, these two approaches allow different perspectives of the model problem, thus providing a deeper understanding of the mathematical structure and foundations of quantum mechanics.

Acknowledgements

We acknowledge CNPq for the academic support and the Instituto de Química (IQ-USP) for the use of its facilities. FRO is also thankful to FAPESP.

¹ Y. Q. Liang, H. Zhang, Y. X. Dardenne, *J. Chem. Educ.*, **1995**, *72*, 148.

² E. Guillaumin-España, A. L. Salas-Brito, R. P. Martínez y Romero, H. N. Núñez-Yépez, *Rev. Mex. Fis.*, **2001**, *47*, 98.

ANÁLISE QUANTITATIVA ENTRE ESTRUTURA QUÍMICA E ATIVIDADE BIOLÓGICA DE AGROQUÍMICOS: APLICAÇÃO DO MÉTODO MIA-QSAR

Michelle Bitencourt (IC), Matheus P. Freitas* (PQ)

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, C.P. 3037, 37200-000, Lavras, MG – Brasil.

* matheus@ufla.br

Palavras Chave: MIA-QSAR, regressão PLS, herbicidas.

Introdução

A grande necessidade de novos compostos capazes de eliminar pragas e ervas daninhas das plantações vem fazendo com que pesquisadores de modo geral intensifiquem suas pesquisas à procura destas novas espécies. Visando diminuir custos de pesquisa e possibilitar que o produto final obtido seja mais acessível aos produtores, têm-se utilizado metodologias computacionais baseadas em modelagem molecular e algoritmos capazes de manipular grande quantidade de informação (métodos *in silico*). Os métodos computacionais utilizados em QSAR podem ser baseados numa aproximação do receptor ou do ligante.

O método de análise multivariada de imagens (Multivariate Image Analysis – MIA) aplicado em QSAR,¹ se baseia na utilização de imagens bidimensionais para a geração de descritores e posterior correlação dos mesmos com as variáveis dependentes, isto é, as atividades biológicas, através de algum método de regressão multivariada, como PLS. O método MIA-QSAR tem apresentado uma satisfatória habilidade de predição para outras classes de compostos,² e resultados tão bons quanto os obtidos através de sofisticados métodos 3D.

Resultados e Discussão

Um conjunto de moléculas com atividade herbicida³ (uma série de sulfoniluréias) foi tomado e suas estruturas químicas foram desenhadas através do programa ChemDraw.⁴ Posteriormente, os desenhos foram salvos como *bitmaps* em dimensões fixas, e as imagens 2D foram sobrepostas e alinhadas por um ponto em comum entre as estruturas químicas. Cada imagem foi desdobrada para um vetor linha (Figura 1) e agrupadas para formar uma matriz correspondente a um conjunto de calibração.

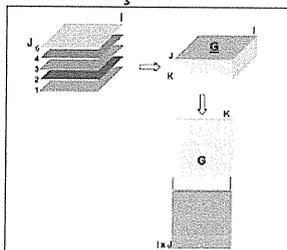


Figura 1. Formação do arranjo tridimensional G de dimensões I, J e K, e desdobramento do arranjo G em uma matriz G de dimensões I x J x K.

As moléculas foram divididas em dois grupos, denominados Grupo 1 e Grupo 2. O Grupo 1 foi

novamente dividido em dois e realizou-se uma calibração e uma validação cruzada *leave-one-out* com 53 das 68 moléculas e, posteriormente, uma validação externa para as 15 estruturas restantes. Com o Grupo 2, composto das 68 estruturas, realizou-se o mesmo procedimento, excetuando-se a validação externa. A regressão multivariada foi realizada utilizando-se o algoritmo PLS.

Os resultados foram avaliados analisando os valores de R^2 , Q^2_{CV} e Q^2 (Tabela 1), os coeficientes de regressão ao quadrado entre pK_i^{app} experimental e ajustado/predito. RMSEC, RMSECV e RMSEP (erros médios de calibração, validação cruzada e predição, respectivamente) também foram usados como parâmetros estatísticos para se avaliar a capacidade de predição do modelo.

Tabela 1. Resultados finais obtidos comparados com os da literatura³ para o método COMFA.

Parâmetro	COMFA		MIA-QSAR	
	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 1	Grupo 2
LV	7	8	8	8
R^2	0.966	0.974	0.908	0.915
Q^2_{CV}	0.459	0.673	0.419	0.625
Q^2	0.687	-	0.770	-
RMSEC			0.463	0.450
RMSECV			1.091	0.889
RMSEP			0.883	

Conclusões

O modelo MIA-QSAR apresentado mostrou-se satisfatório para a classe de compostos estudada (herbicidas), por fornecer como resultados dados comparáveis com os encontrados na literatura, mostrando ser uma ferramenta potencial para o *design* de novas drogas e agroquímicos.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pela bolsa de IC (M.B.) e à FAPEMIG pelo suporte financeiro.

¹ Geladi, P.; Grahn, H. *Multivariate Image Analysis*, Wiley, Chichester, 1996.

² Freitas, M. P. *Org. Biomol. Chem.*, 2006, 4, 1154.

³ Wang, J. G.; Li, Z. M.; Ma, N.; Wang, B. L.; Jiang, L.; Pang, S. S.; Lee, Y. T.; Guddat, L. W.; Duggleby, R. G. *J. Comput.-Aid. Mol. Des.*, 2005, 19, 801.

⁴ ChemDrawn Ultra 7.0, CambridgeSoft Corp., Cambridge, 2001.

O CONCEITO FERMO APLICADO PARA ÁLCOOIS E FENÓIS

Lucas R. Rosado (IC)¹, Douglas Henrique (IC) Teodorico C. Ramalho (PQ)^{1*},
Rodrigo R. da Silva (PG)^{2,3} Joana M. Santos (PQ)³ e J. Daniel Figueroa-Villar (PQ)².

¹ Depart. Quím., UFLA, Minas Gerais. ² Departamento de Química, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. ³ Dept Quím., Inst. Quím., UERJ, Rio de Janeiro.

*teo@ufla.br

Palavras Chave: FERMO, HOMO-LUMO.

Introdução

A interpretação HOMO-LUMO para a reatividade [1] obteve grande sucesso mas, existem limitações para a aplicação de tal argumento em alguns sistemas [2]. O conceito do FERMO [3,4] (Orbital Molecular de Fronteira Efetivo para a Reação) engloba o do HOMO-LUMO e suas exceções.

O objetivo deste trabalho é demonstrar a utilidade do conceito FERMO para um melhor entendimento da reatividade dos compostos, selecionando deste modo o melhor funcional para caracterizar os álcoois e os fenóis.

Resultados e Discussão

As geometrias foram obtidas em nível MP2 e os cálculos de orbitais foram feitos em nível MP2 e DFT com os funcionais SPW91, SVWN, BLYP, B98 PBE1PBE e mPW1PW91 com a função de base 6-31g. Os orbitais Hartree-Fock foram comparados aos orbitais KS em termos de simetria e forma. Os orbitais de KS têm simetria e forma idênticas ao de HF e, por isso, podem ser usados de forma qualitativa para a interpretação de fenômenos químicos [5]. Todos os funcionais conduziram ao mesmo FERMO. Houve uma boa concordância entre os valores MP2 e DFT. As correlações entre as energias do HOMO para as bases conjugadas de fenóis e álcoois e os valores de pK_a são excelentes quando os dois grupos são tratados de forma independente. As constantes de determinação chegam a 0,95 para fenóis e 0,98 para alcóides. No entanto, ao se considerar os dois como um mesmo grupo ácido base, têm-se resultados decepcionantes. Para o entendimento de tal resultado é preciso analisar os HOMOs para fenóis e alcóides. A Figura 1 mostra o HOMO desses íons.

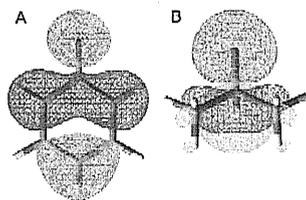


Figura 1. Superfície do HOMO para os ânions fenóxido (A) e o iso-propóxido (B).

A superfície do HOMO para o fenóxido deixa claro que o sistema π é mais representativo do que o oxigênio. Nos alcóides, o oxigênio tem uma grande participação no HOMO, assim como no HOMO-1, um orbital quase degenerado com o HOMO. Nos fenóis a diferença de energia entre o HOMO e o HOMO-1 é muito maior. Isto por conta da influência do sistema π no HOMO dos fenóis [3]. Existe um orbital sem a influência π que reflete melhor a basicidade destes compostos e é semelhante ao HOMO-1 dos alcóides (Figura 2).

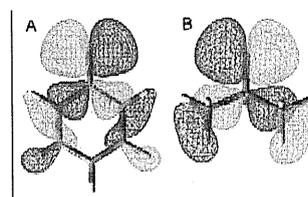


Figura 2. Superfície do FERMO para os ânions fenóxido (A) e o iso-propóxido (B).

Segundo a composição e a localização, os orbitais da Figura 2 seriam os FERMOs para a reação de protonação de fenóis e alcóides. Usando a energia do FERMO na correlação com o pK_a , pode-se unir fenóis e alcóides num mesmo grupo com coeficientes de determinação de até 0,98 [3]. As energias do FERMO foram determinadas pelo método DFT usando 3 diferentes tipos de famílias (LDA, GGA, HDFT), sendo de cada família 2 funcionais foram utilizados. A família que apresentou melhor resultado foi a HDFT.

Conclusões

O conceito do FERMO é um complemento ao argumento HOMO-LUMO, sendo, no entanto, mais abrangente ao tratar das exceções à teoria dos orbitais de fronteira.

Agradecimentos

DQI – UFLA e FAPEMIG.

¹ Fukui, K. et al. *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 1433. Hoffmann, R.;

Woodward, R. B. *Acc. Chem. Res.*, **1968**, 1, 17.

² Fukui, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, 21, 801.

³ da Silva, R. R.; Ramalho, T. C., Santos, J. M.; Figueroa-Villar, J. D. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 1031.

⁴ da Silva, R. R.; Ramalho, T. C., Santos, J. M.; Figueroa-Villar, J. D. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, 17, 23.

⁵ Stowasser R; Hoffmann R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 3414.

COMPORTAMENTO CATALÍTICO DE GOETHITAS DOPADAS COM NIÓBIO ($\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{OOH}$) EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO: UMA ABORDAGEM TEÓRICA E EXPERIMENTAL

Teodorico C. Ramalho¹ (PQ), Luiz Carlos A. Oliveira¹ (PQ), Eugenio F. Souza¹ (IC), Kele T. Carvalho(PG)¹, Elaine F.F. da Cunha¹(PQ). teo@ufla.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 37, CEP 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brasil.

Palavras Chave: Óxidos de ferro, reação Fenton, química computacional, DFT.

Introdução

O entendimento teórico dos mecanismos de oxidação é muito relevante para o tratamento efetivo de contaminantes orgânicos em águas residuárias [1]. No presente trabalho, estudamos, em nível teórico e experimental, a estabilidade das estruturas da reação Fenton com o composto orgânico azul-de-metileno (molécula modelo). Utilizamos como catalisadores goethitas sintetizadas (puras e dopadas com diferentes teores de nióbio: 3%, 10% e 30% em massa), obtendo materiais do tipo $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{OOH}$.

Resultados e Discussão

Os materiais foram caracterizados por espectroscopia Mössbauer, DRX e MEV. Os intermediários (ainda não investigados na literatura), foram monitorados por ESI-MS. Cálculos teóricos em nível B3LYP/6-311+G** (Tabela 1) foram feitos com o intuito de analisar a estabilidade de tais intermediários, de acordo com o mecanismo proposto (Fig.1) para a reação utilizando goethitas com 30% de Nb. A caracterização dos materiais indica a presença apenas da fase goethita, materiais com menor tamanho de partícula, e ainda sugere o aumento de sítios vacantes de oxigênio [1].

Tabela 1. Energia livre de Gibbs dos intermediários da reação usando B3LYP/6-311+G**

Intermediário m/z	$\Delta\Delta G$ (Kcal/mol)	Intermediário m/z	$\Delta\Delta G$ (Kcal/mol)
284	0.00	185	+1.29
270	+24.59	186	+0.84
227	+83.25	187	+0.46
198	+58.67		

Em um trabalho recente do nosso grupo, sinais $m/z=300$, 316 e 332, típicos de hidroxilação dos anéis aromáticos do corante, que ocorrem em

sistemas radiculares do tipo Fenton foram encontrados [2].

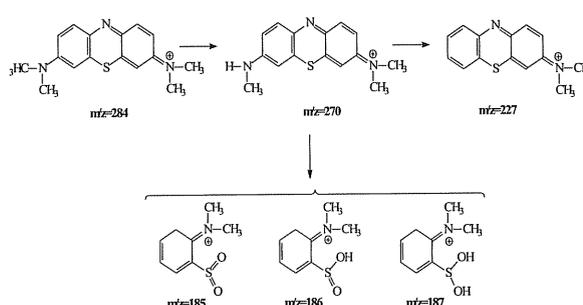


Fig.1- Parte do mecanismo de reação proposto.

A ausência destes sinais nos primeiros 60 minutos e o aumento do número de sítios de vacância são indícios de que o mecanismo de degradação não ocorre exclusivamente via processo radicalar com a formação de OH^* . A reação somente apresenta sinais m/z característicos do processo radicalar (105, 129 e 351) após 180 min. Isto sugere um estado de competição entre os mecanismos por sítios de vacância e por formação de radicais hidroxila em materiais do tipo $\alpha\text{-Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{OOH}$. A tabela 1 mostra que os intermediários (ΔG) com sinais m/z de 284, 270, 227 e 187 são estáveis termodinamicamente e corroboram os dados experimentais [2].

Conclusões

A presença de Nb na estrutura aumenta significativamente a atividade catalítica da goethita. Estudos teóricos sugerem que goethitas altamente substituídas (30% em massa), a ocorrência de mecanismos competitivos: sítios de vacância de oxigênio (preferencial), e *via* processo radicalar (Fenton clássico).

Agradecimentos

DQI-UFLA e FAPEMIG.

1 Costa, R.C.C.; Lelis, F.; Oliveira, L.C.A.; Fabris, J.D.; Ardisson, J.D.; Rios, R.R.A.; Silva, C.N.; Lago, R.M.; Catal. Commun. **2003**, 4, 1 L.C.A. Oliveira, M. Goncalves, M.C. Guerreiro a, T.C. Ramalho, J.D. Pereira, K. Sapag. Applied Catalysis A: General 316 (2007) 117–124.

ESTUDOS COMPUTACIONAIS ENTRE A ENZIMA ACETOLACTATO SINTASE DO *MYCOBACTERIUM TUBERCULOSIS* E INIBIDORES SULFONILURÉIAS

Thais Cristina Silva de Souza(IC)*, Daniela Josa(IC), Melissa S. Caetano (PG), Teodorico de Castro Ramalho(PQ), Elaine Fontes Ferreira da Cunha(PQ). tica_quimica@yahoo.com.br

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Bloco A, 37200-000 Lavras, MG.

Palavras Chave: modelagem por homologia, *mycobacterium tuberculosis*, acetolactato sintase.

Introdução

No intuito de desenvolver novos alvos moleculares para o combate da tuberculose, este trabalho tem por objetivo prever a estrutura tridimensional da enzima acetolactato sintase do *Mycobacterium tuberculosis* (*mtALS*)¹ a partir da estrutura primária usando a modelagem molecular por homologia. Adicionalmente, analisar o espaço conformacional do sítio ativo da enzima e o modo de interação com os análogos sulfoniluréias através do ancoramento molecular.

Metodologia

Na modelagem da *mtALS* utilizou-se o servidor SWISS-MODEL² e o programa Swiss-PdbViewer². Escolheram-se as estruturas-molde 1Z8N (*Arab. thaliana*) e 1JSC (*Sac. cerevisiae*) provenientes do PDB³. Após a construção do dímero, o FAD, tiamina pirofosfato, Mg²⁺ e inibidores foram ancorados à enzima modelada por sobreposição entre a enzima-alvo e as enzimas-molde. Minimizações, utilizando-se os algoritmos *conjugate gradient* e *steepest-descent*, e cálculos de dinâmica molecular foram executados para corrigir a estrutura alvo. Os ancoramentos dos ligantes pirazosulfuron etil (PSE), sulfometuron metil (SMM), nicosulfuron (NS) e thifensulfuron metil (TSM) na enzima *mtALS* foram realizados através do programa MVD 2007⁴.

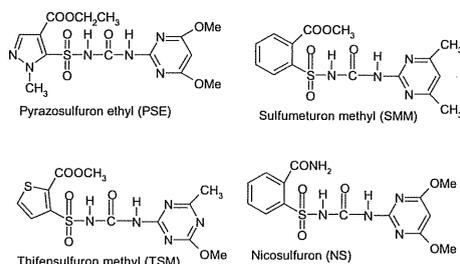


Figura 1. Compostos ancorados na enzima *mtALS*.

Resultados e Discussão

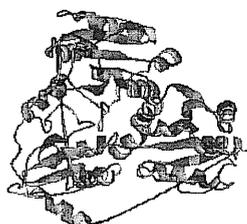
Os resultados mostraram que a ALS com maior grau de identidade com a *mtAAHS* é a da *Arab. thaliana* (46,7%), seguida pela *Sac. cerevisiae* (42,9%). Então, o alinhamento múltiplo dos aminoácidos de todas as seqüências (Figura 2) foi usado para modelar a proteína alvo.

```

10      20      30      40      50
mt    MSAPT KPHSP TFKPE PHSAA NEPKHPAARP-----KHVALQQLTGAQAVI
1Z8N  -----TFIS--RFAPDQP-----RK--GADILV
1JSC  -----APSFNVDPLEQP AEP SKLAKKLRAEPDMDTSFVGLTGGQIFN
    
```

Figura 2. Parte do alinhamento múltiplo entre *mtALS*, 1Z8N e 1JSC. Os resíduos em vermelho são idênticos, em azul >75% idênticos.

Para validar o modelo proposto (Figura 2), utilizou-se o programa PROCHECK. O gráfico de Ramachandran apresentou 92% dos resíduos de aminoácidos da proteína modelada em regiões favoráveis do gráfico. Os estudos de ancoramento



molecular possibilitaram analisar e entender como os quatro ligantes interagem com a *mtALS*. Os quatro inibidores foram ancorados no sítio de interação. Todos interagiram (lig. de Hid) de forma similar.

Figura 2. Possível estrutura 3D do monômero da enzima *mtALS*.

De acordo com os resultados de ancoramento (Tabela 1), obtivemos boa correlação entre os valores teóricos e experimentais.

Tabela 1. Valores de % de inibição, energia de interação intermolecular (kcal.mol⁻¹) inibidor/proteína e ligações hidrogênio observadas.

	%	Energia	Lig. hidrogênio
PSE	92	-84,2	-5,771
SMM	89	-83,2	-3,234
NS	64	-80,9	-7,057
TSM	<10	-71,5	-1,573

Conclusões

O modelo tridimensional obtido para a enzima *mtALS* foi satisfatório. O estudo das interações do sítio ativo com os inibidores nos leva a acreditar que as diferenças observadas são favoráveis para o planejamento de novos inibidores *mtALS*.

Agradecimentos

DQI-UFLA

¹Choi, K.; Yu, Y.G.; e Hahn, G. *FEBS Letters* **2005**, 579, 4903.

²Gues, N.; Peitsch, M.; Schwede, T. e Diemand, A. *Biochemical Society Transactions* **1996**, 24, 271.

³Berman, H. M.; Wesbrook, J.; Feng, Z.; Gilliland, G. *et al. Nucleic Acids Research* **2000**, 28, 235.

⁴<http://www.molegro.com>

ESTUDO TEÓRICO DO MECANISMO DE REAÇÃO DA EPSP SINTASE: PROJETO**RACIONAL DE NOVOS HERBICIDAS**

Melissa Soares Caetano (PG)*, Teodorico de Castro Ramalho (PQ), Elaine F. F. da Cunha (PQ), Thais

Cristina Silva de Souza (IC), Daniela Josa (IC). melzinhaquimica@gmail.com

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Bloco A, 37200-000 Lavras, MG.

Palavras Chave: glifosato, EPSP sintase, mecanismo de reação.

Introdução

Determinar os requisitos estruturais e energéticos que governam a ativação da EPSP sintase, alvo do herbicida *Round-up*[®], é um dos primeiros passos na direção da proposta de herbicidas mais potentes e seletivos¹.

Neste trabalho, pretende-se elucidar o primeiro passo do mecanismo da reação (Figura 1) entre o substrato natural (PEP) e a EPSP sintase através de cálculos quânticos no intuito de projetar novos inibidores que venham a ser herbicidas mais potentes.

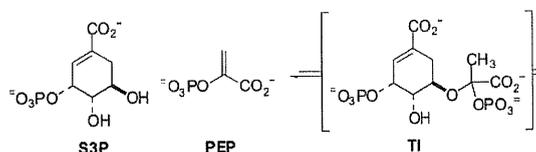


Figura 1. Primeiro passo do mecanismo de reação.

Metodologia

A EPSP sintase incluindo águas de cristalização, S3P e o glifosato, foram obtidos do *PDB*² (1G6S). A estrutura do PEP foi construída a partir da estrutura cristalográfica do glifosato. O sítio ativo da enzima foi recortado em forma de esfera com um raio de 5Å de distância do PEP e S3P, todos os resíduos nesta região foram incluídos nos cálculos de ET³.

Os cinco estados de transição propostos, de acordo com a literatura, para o mecanismo da primeira etapa da reação, obtidos dos cálculos semi-empíricos AM1, foram utilizados como ponto de partida para os cálculos *ab initio*. Em nível b3lyp/6-31g(d,p). Depois de cada otimização, um cálculo de constante de força foi realizado no intuito de verificar se as estruturas otimizadas eram mínimos locais ou estruturas de transição. Os valores de energia livre de Gibbs (ΔG^\ddagger) são reportados na Tabela 1. Correções ZPE a 298.15K foram realizadas. Os cálculos foram executados com os programas Spartan Pro e Gaussian98.

Resultados e Discussão

Mizyed *et al.* sugeriu que o resíduo Glu-341 seria o doador do próton para a formação do intermediário proveniente de S3P e PEP e o resíduo Lys-22 serviria como acceptor do próton proveniente da hidroxila do S3P no primeiro passo da reação³. Os nossos dados corroboram a proposta do mecanismo de Mizyed³, provavelmente o Glu-341 é o doador do próton no primeiro passo da reação. O resíduo de Lys-22 provavelmente servirá como acceptor do próton proveniente da hidroxila do S3P (Figura 1). A energia de ativação para as diferentes propostas do mecanismo da reação está descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Diferença de energia (ΔG^\ddagger) entre os reagentes e os estados de transição para as propostas mecanísticas da primeira etapa da reação (formação do intermediário).

Propostas	Doador/Aceptor	ΔG^\ddagger (kcal.mol ⁻¹)
I	Asp313/ Lys22	-628.69
II	Glu341/Lys22	-632.67
III	Glu341	-611.64
IV	Glu341/Lys83	-625.35

Conclusões

De acordo com os dados apresentados aqui, o perfil energético para a primeira etapa da síntese do EPSP foi determinado. Desta forma, podem-se identificar os resíduos que mais contribuem para eficiência catalítica, o resíduo Glu-341 provavelmente atua como doador e o resíduo Lys-22 atua como acceptor do próton na primeira etapa da reação na EPSP sintase.

Agradecimentos

DQI-UFLA; CENAPAD; FAPEMIG e CNPq.

[1] SIKORSKI, J.A.; GRUYS, K. *Acc. Chem. Res.* 30, 2-8, 1997.[2] BERMAN, H. M.; Wesbrook, J.; Feng, Z.; Gilliland, G. *et al. Nucleic Acids Research* 2000, 28, 235.[3] MIZYED, S.; WRIGHT, J.E.I.; BYEZYSKI, B.; BERTI, P.J. *Biochemistry*, 42, 6986-6995, 2003.

EFEITOS ESTÁTICOS E DINÂMICOS SOBRE A CONSTANTE DE ACOPLAMENTO $^3J(N,H)$ DE COMPOSTOS DE INTERESSE BIOLÓGICO

Gustavo H. P. Luz (IC), Eugenio F. Souza (IC), Bernardo Assis (IC), Daniel G. Lago (IC), Melissa S. Caetano (PG), Teodorico C. Ramalho* (PQ). teo@ufla.br

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 37, CEP 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brasil.

Palavras Chave: heterociclos, estudo teórico e espectroscopia de RMN.

Introdução

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma das mais poderosas técnicas para caracterização estrutural de compostos de interesse biológico em solução. Dentre os parâmetros da RMN, a constante de acoplamento $^3J(N,H)$ e o deslocamento químico são duas das principais fontes de informação conformacional e estereoquímica¹ para compostos orgânicos de interesse biológico. Os compostos tiazóis e oxazóis (Figura 1) são muito utilizados no tratamento de câncer, malária entre outras doenças. Neste trabalho, pretende-se avaliar os efeitos estáticos e dinâmicos sobre a constante de acoplamento $^3J(N,H)$ no intuito de se compreender melhor os mecanismos de transmissão da informação.

Materiais e Métodos

Todos os cálculos foram realizados com o programa gaussian03 a nível B3LYP com a função de base 6-31g(d,p). O efeito do solvente foi avaliado através dos métodos de solvatação explícito e implícito (CPCM). O efeito dinâmico foi calculado através esquema Car-Parrinello (CPMD)¹. Os dados experimentais foram obtidos na literatura².

Resultados e Discussão

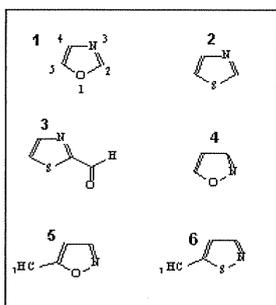


Figura 1: estruturas usadas para os cálculos de constante de acoplamento e deslocamento químico.

Os valores teóricos da constante de acoplamento $^3J(N,H)$ com as estruturas estáticas e dinâmicas para os compostos estudados (Figura 1) se encontram na Tabela 1.

Tabela 1. Valores teóricos e experimentais da constante de acoplamento $^3J(N,H)$ (Hz) para os compostos de 1-6 (figura 1).

	1	2	3	4	5	6
A	8,53	8,52	7,71	9,63	10,15	13,64
B	7,96	7,63	7,31	10,00	9,68	12,14
C	8,66	8,03	7,67	10,06	9,67	12,41
D	8,39	8,06	7,56	8,89	9,19	11,44
E	9,72	8,02	7,69	11,22	11,10	11,74
F	8,72	7,48	7,25	9,96	9,73	11,31
G	9,65	8,00	7,75	11,41	11,26	11,51
H	8,44	7,55	7,31	11,34	10,02	11,35
I	13,4	10,5	10,5	14,7	14,4	14,5

Metodologia teórica. A: Dinâmica vácuo, B: Dinâmica com solvente explícito, C: Dinâmica com solvente implícito, D: Dinâmica com solvente implícito e explícito, E: Estáticos vácuo, F: Estáticos com solvente explícito, G: Estáticos com solvente implícito, H: Estáticos com solvente implícito e explícito, I: Acoplamento experimental.

A partir da análise da Tabela 1, foi observado para os heterociclos estudados, que o efeito da dinâmica molecular desviou mais os resultados teóricos dos valores experimentais, se comparado com os valores teóricos com as moléculas estáticas. Tal fato não era esperado, visto que a dinâmica molecular leva em consideração o movimento das moléculas. O modelo de solvatação que proporcionou melhor concordância com os dados experimentais foi o solvente híbrido H (implícito e explícito).

Conclusões

Neste trabalho foi observado, para os heterociclos estudados, que os efeitos dinâmicos e de solvatação sobre $^3J(N,H)$ são razoáveis. Este estudo vai prosseguir com o cálculo de deslocamento químico de ^{15}N ^{3,4}.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG e DQI-UFLA.

¹ Car R, Parrinello M. *Phys. Rev. Lett.* 1985; 55, 4487.

² Chen, B.C.; Philipborn, W. *Helev. Chim. Acta* 1983, 5, 1537.

³ Ramalho, T.C.; Buhl, M. *Helev. Chim. Acta* 2005, 88, 2705.

⁴ Ramalho, T.C.; Luz, G.H.P. *em preparação*

ESTUDO TEÓRICO DA TOXIDADE DE MOLÉCULAS DE DIOXINAS

Andréa D. Quintão¹(PQ)*, Renan M. Mazza¹(IC)

aquintao@fsa.br

Faculdade de Engenharia "Engenheiro Celso Daniel", Fundação Santo André, Santo André, SP..

Palavras Chave: Dioxinas, AM1, PM3, B3LYP, toxicidade.

Introdução

Dioxinas são muito conhecidas por seus efeitos tóxicos, mutagênicos e cancerígenos aos seres vivos em geral [1,2]. Tanto dioxinas quanto furanos são moléculas extremamente tóxicas e – o que é preocupante – são geradas da combustão de madeira, plástico, PVC, pneus, carvão, produtos de petróleo em geral, entre outros, inclusive como subprodutos de reações químicas. Eles são produzidos devido à combustão incompleta de átomos de cloro.

Estamos interessados em particular em duas dioxinas: 1469TCDD e 2378TCDD, sendo esta a mais tóxica de todas.

Resultados e Discussão

Buscamos entender a relação entre toxicidade e estrutura dessas moléculas. Para tanto, estudamos as interações com aminoácidos conhecidos através da medida das energias de ligação, distribuição de carga, mudanças geométricas, entre outros fatores. De fato, cerca de 8,4% dos receptores de dioxinas são aminoácidos. As estruturas moleculares foram completamente otimizadas usando os métodos AM1, PM3 e B3LYP/6-31G(d) e o programa GAUSSIAN 98.

Na tabela 1 mostramos as energias de ligação para dois complexos dioxinas-aminoácidos. Essa energia de ligação é calculada como:

$$\Delta E = E(\text{complexo dioxina-aminoácido}) - E(\text{dioxina}) - E(\text{aminoácido})$$

onde E é a energia total das moléculas em suas geometrias completamente otimizadas. Comparamos nossos resultados com resultados da literatura [3], onde foram usados métodos semi-empíricos sem a otimização completa da geometria.

O complexo 1469TCDD+Phe é o mais instável, com maiores mudanças no ângulo diedral. Em geral estruturas envolvendo a dioxina 1469TCDD são bifurcadas, indicando que a planaridade é característica de toxicidade e atividade biológica. Verificamos também que os resultados AM1 falham em prever essa planaridade quando se trata de sistemas fracamente ligados.

Por outro lado, Gln é um receptor eletrônico mais eficiente, uma vez que os complexos formados pela mesma são os mais estáveis. Em particular, a estrutura 2378TCDD+Gln é a mais plana.

Tabela 1. Energias de ligação obtidas de diferentes métodos teóricos.

	AM1 - ΔE (kcal/mol)	
	2378 TCDD	1469 TCDD
Phe	-0,51	-0,18
Gln	-2,94	-2,46

	PM3 - ΔE (kcal/mol)	
	2378 TCDD	1469 TCDD
Phe	-2,61	-1,70
Gln	-1,05	-2,45

	B3LYP/6-31G(d) - ΔE (kcal/mol)	
	2378 TCDD	1469 TCDD
Phe	-0,94	-0,86
Gln	-6,92	-3,19

O método PM3 não descreve razoavelmente bem esses sistemas. Por outro lado, os resultados AM1 descrevem bem os sistemas envolvendo a dioxina mais tóxica, 2378TCDD, reproduzindo as conclusões obtidas com os cálculos B3LYP, com a vantagem de um esforço computacional muito menor. Tal comportamento repete-se para os aminoácidos Gly e Trp.

É também mostrado que as interações envolvendo a dioxina 2378TCDD são mais intensas, o que é esperado pois trata-se da dioxina mais tóxica.

Conclusões

Através deste trabalho procuramos por parâmetros que justifiquem a toxicidade de dioxinas conhecidas. Verificamos a eficácia de métodos teóricos conhecidos para descrever esses sistemas. Alguns outros parâmetros continuam sendo investigados, da mesma forma a interação dessas dioxinas com bases de DNA, uma vez que é consensual a importância dessas moléculas para os seres vivos.

Agradecimentos

CENAPAD, SP

¹ Poland, A. and J.C. Knutson, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **1992**, 22, 517.

² Gasiewicz, T.A., *Handbook of Pesticide Toxicology*, Academic Press, San Diego, **1991**, 1191.

³ S.Kobayashi et al, *Journal of Molecular Structure*, **1999**, 475, 203.

CONFORMATIONAL EFFECTS ON ^{17}O CHEMICAL SHIFTS. THE ROLE OF OXYGEN LONE PAIRS

José Walkimar de M. Carneiro,¹ Peter R. Seidl,² Jacques F. Dias,³ José Gluaco R. Tostes,⁴ Valentim E. U. Costa

¹Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Outeiro de São João Batista s/n^o, 24020-150, Niterói, RJ, Brazil (walk@vm.uff.br).

²Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Centro de Tecnologia, Bloco E, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil (pseidl@eq.ufrj.br).

³Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia, Estrada Resende Riachuelo s/n - Morada da Colina, 27523-000, Resende, RJ, Brazil (jacques@fat.uerj.br).

⁴Universidade Estadual do Norte Fluminense, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campo dos Goytacazes, RJ, Brazil.

⁵Instituto de Química-UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil.

Palavras Chave: chemical shift, shielding tensors, conformational effects, polycyclic alcohol

Introduction

Rigid polycyclic systems with unique conformations have contributed to the understanding of several aspects of NMR spectroscopy in relation to geometry, electronic and steric parameters. Stereo-electronic effects provide an efficient probe for the investigation of factors that affect NMR chemical shifts. As an example, rotation about C-O bond can lead to a set of conformers which show unique features such as significant variations in ^{13}C and ^{17}O chemical shifts. In the case of ^{17}O , conformational effects (steric and/or electronic) may lead up to 20 ppm difference between conformers. In the present work we calculated a set of rigid polycyclic (bi to pentacyclic) alcohols looking for the effect of interactions involving the oxygen lone pairs into the ^{13}C and ^{17}O chemical shift of atoms in the neighborhood of the C-O bond. Our interest is to identify the factors that contribute to shielding/deshielding in these systems.

Results and Discussions

The geometries of a set of polycyclic alcohols (see Fig. 1 for some examples) were fully optimized with the B3LYP/6-31g(d) combination of method and basis set. For each species, at least three conformers, obtained by rotation about the C-O single bond, were calculated. Following geometry optimization the absolute chemical shift was calculated with the GIAO method, again using the B3LYP/6-31g(d) combination.

^{17}O absolute chemical shifts for alcohols a-d are given in table 1.

Table 1. Absolute ^{17}O isotropic shielding tensors (ppm).

	a	b	c	d
Conformer 1	252,87	254,20	271,78	263,24
Conformer 2	253,47	254,80	272,57	264,07
Conformer 3	265,68	269,95	280,52	-

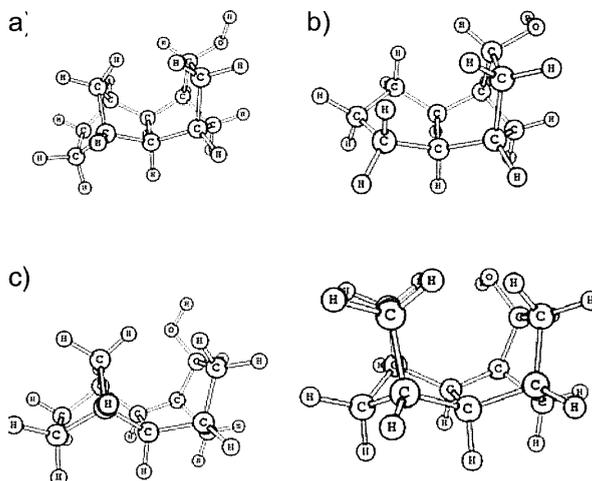


Fig.1 Examples of polycyclic alcohols studied in this work.

The results in Table 1 show that ^{17}O chemical shifts are strongly influenced by both stereochemistry and conformation. For example, the “inside” alcohols c and d show isotropic shielding tensors that in general are at least 10 ppm above (corresponding to lower chemical shifts) those of the “outside” alcohols a and b. On the other hand, conformations where the oxygen atoms occupy a less crowded position also show more shielded chemical shift than those in more crowded situation.

Conclusions

Our results indicate that ^{13}O chemical shift may be strongly dictated by the stereo-electronic nature of the neighborhood around the nuclei of interest, as has been observed before for ^{13}C . In order to find the origin of these effects we discuss our results in terms of the individual orbital contribution to the chemical shift.

Acknowledgments

CNPq, CAPES, FAPERJ

THEORETICAL STUDY ON ELASTIC ELECTRON COLLISIONS WITH NH_x (x = 1,2,3) MOLECULES

Lee Mu-Tao^{*1} (PQ), Luiz Marco Brescansin² (PQ), Luiz Eugênio Machado³ (PQ). dlmt@ufscar.br.

¹ Departamento de Química, UFSCar, 13565-905 São Carlos, SP, Brasil

² Instituto de Física "Gleb-Wataghin", UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP, Brasil

³ Departamento de Física, UFSCar, 13565-905 São Carlos, SP, Brasil

Palavras Chave: Electron scattering, Elastic cross sections, Free radicals, NH, NH₂, NH₃

Introduction

The interest on interaction of electrons with highly reactive radicals has grown recently, in view of their importance in many plasma processes, including anisotropic etching, film deposition and surface modifications. Cross-sections for electron scattering from a variety of such molecules are demanded in different fields of pure and applied sciences [1-3]. In particular, NH_x (x=1,2) are some of these radicals. NH and NH₂ can be produced from dissociation of ammonia either by collisional interaction and/or photodissociation. They play important role in many chemical processes, including combustion. NH and NH₂ are also identified in plasma nitriding processes of materials using the N₂/H₂ mixture or ammonia. In view of the above applications, the knowledge of cross sections for e⁻-NH_x collisions would certainly be of interest. Experimental determination of such quantities is difficult. Therefore, theoretical calculations are presently an important manner to fulfill the lack of such data.

In this work, we present calculated differential, integral and momentum-transfer cross-sections for elastic e⁻-NH_x collisions in the (1-30)-eV energy range. In our study, an optical potential composed by the static, exchange, and correlation-polarization contributions is used to represent the dynamics of the interaction. An iterative version of Schwinger variational method is used to solve the scattering equations.

Results and Discussion

Fig.1 shows our calculated integral (ICS) and momentum-transfer (MTCS) cross sections for elastic e⁻-NH_x collisions.

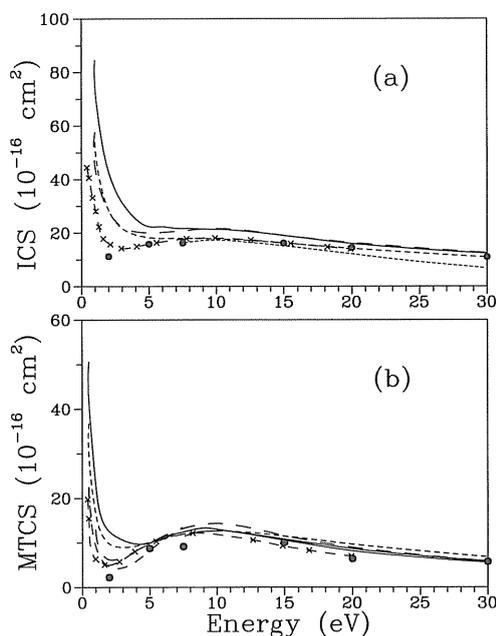


Figure 1. (a) ICS and (b) MTCS for elastic e⁻-NH_x scattering. Solid line, results for NH₂; short-dashed line, for NH; dashed line, for NH₃; dotted line, calculated results of Ref. [4] for NH₃; long-dashed line, calculated results of Ref. [5] for NH₃; full circles, experimental results of Ref. [6] for NH₂.

Conclusions

There is a remarkable similarity in the calculated results for the three targets at energies above 5 eV.

Acknowledgments

This work is partially supported by FAPESP and CNPq.

¹ S. C. Brown, Electron-molecule scattering, Wiley, N. York 1979.

² R. K. Janev, in Atomic and Plasma-Material Interaction Processes in Controlled Thermonuclear Fusion, edited by R. K. Janev and H. W. Drawin, Elsevier, Amsterdam 1993.

³ J. J. Perry, Y. H. Kim, J. L. Fox and H. S. Porter, J. Geophys. Res. 1999 104 16541

⁴ M. T. N. Varella, M. H. F. Bettega, A. J. R. da Silva, and M. A. P. Lima, J. Chem. Phys. 1999 110 2452.

⁵ F. A. Gianturco, J. Phys. B 1991 24 4627.

⁶ D. T. Alle, R. J. Gulley, S. J. Buckmann, and M. J. Brunger, J. Phys. B 1992 25 2572.

VALIDITY OF THE INDEPENDENT ATOM MODEL (IAM) FOR ELECTRON-MOLECULE SCATTERING IN THE INTERMEDIATE ENERGY RANGE

Ione Iga^{*1} (PQ) Ivana Pereira Sanches¹(PQ), Renato Takeshi Sugohara² (PG) and Lee Mu-Tao¹ (PQ). diig@ufscar.br.

¹ Departamento de Química, UFSCar, 13565-905 São Carlos, SP, Brasil

² Departamento de Física, UFSCar, 13565-905 São Carlos, SP, Brasil

Palavras Chave: Electron scattering, Elastic cross sections, IAM

Introduction

Electron scattering by polyatomic molecules composed of light atoms such as carbon, hydrogen and nitrogen has received increasing attention, both theoretically and experimentally, due to the role played by these compounds in various fields of interest. In particular, complex biosystems such as DNA, RNA and proteins are composed of small bases, which are organic, molecules made predominantly of these atoms. Recent studies have shown that the collision of low- and intermediate-energy electrons with DNA and its constituents can induce significant damages, including single- and double-strand breaks.

In order to understand the mechanisms of radiation damage of living cells, Monte Carlo type of simulations have been shown to be very useful. The input of such simulations would require cross sections (CS) for interactions of primary radiations and secondary electrons with water in liquid and gaseous phases, as well as CS for electron scattering by DNA and RNA and/or their building blocks. Unfortunately, experimental determination of cross sections for electron interaction with the DNA and RNA bases is difficult because most of DNA and RNA constituents are solids.

On the theoretical side, *ab initio* studies for elastic electron interaction with DNA and RNA bases, and other constituents are equally difficult because of the size of such molecules. Therefore, the very simple independent-atom model (IAM) has been used for the calculation of CS^{1,2}. It is generally known that the IAM can provide quite reliable CS for electron scattering by molecules in the keV energy range. Its validity at the hundreds-eV energies is still to be tested.

In this work, we carried out an experimental verification of the validity of IAM. Absolute differential cross sections (DCS) were measured in the (100-1000)-eV energy range for two organic molecules,

namely 1-propanol and isopropanol. We also aim to study the isomer effects for electron-molecule interactions.

Results

In Fig. 1 we show our experimental DCS for electron scattering by 1-propanol at 400 eV, in comparison with those calculated using the IAM.

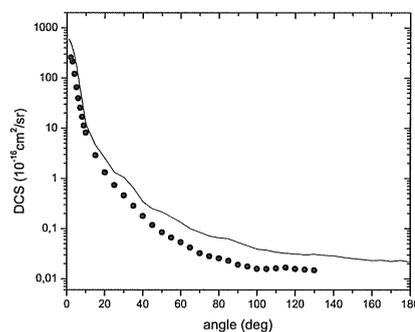


Figura 1. DCS for electron scattering by 1-propanol at 400 eV. Solid line: calculated results using the IAM; solid circles: experimental results in absolute scale.

Conclusions

It is seen that despite its simplicity, the IAM calculation can provide a qualitative description of the dynamics for elastic e-propanol interaction. However, the IAM significantly overestimates the magnitude of the DCS for this energy, particularly at large scattering angles.

Acknowledgements

We acknowledge the financial support from CNPq and FAPESP.

¹ Mozejko, P, Sanches, M. *Radiat. Environ. Biophys.* **2003**, *42*, 201.

² Mozejko, P, Sanches, M. *Radiat. Phys. Chem.* **2005**, *73*, 77.

CÁLCULOS DFT PARA COMPOSTOS CONTENDO ÍONS Mn^{2+} E Co^{2+} COM RADICAIS DO TIPO NITRONIL-NITRÓXIDO.

Antonio da S. Florencio*(IC)¹, Denise de A. Souza(PG)², Maria das G. F. Vaz(PQ)^{1,2}, José Walkimar de M. Carneiro(PQ)^{1,2}

antonio.florencio@gmail.com

¹Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense - UFF

²Pós-Graduação em Química Orgânica, Universidade Federal Fluminense – UFF

Palavras Chave: DFT, Magnetismo Molecular, Metal-Radical

Introdução

Um dos maiores campos de pesquisa na área de química inorgânica é a química dos compostos de coordenação. Dentre estes compostos chama atenção aqueles que apresentam propriedades magnéticas. Os compostos magnéticos moleculares possuem muitas vantagens em relação aos compostos magnéticos clássicos, como por exemplo solubilidade e condições de síntese mais amenas, se comparadas com a dos magnetos clássicos. Dentre as várias estratégias de síntese para produção dos compostos magnéticos moleculares está a estratégia metal-radical, que consiste em complexar íons de metal de transição com radicais do tipo nitronil-nitróxido. Neste trabalho apresentamos os resultados obtidos por cálculos DFT para dois composto do tipo $[M(\text{PhTFacac})_2(\text{p-rad})_2]$, (onde PhTFacac=fenil-trifluorometanoacetilacetato, p-rad= para-2-(4-piridil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolina-1-oxil-3-óxido, e $M=Co^{2+}$ ou Mn^{2+}). Nestes compostos o radical coordena-se ao metal através do nitrogênio do anel piridínico, e os grupos PhTFacac estão em uma posição trans em relação ao plano que contém o íon metálico e os radicais (fig.1). Ambos compostos cristalizam em um empacotamento triclinico e apresentam interações do tipo antiferromagnéticas.

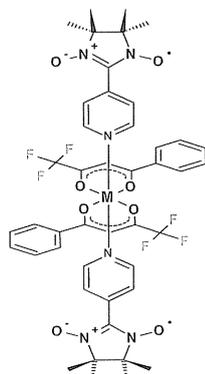


Figura 1-

Fórmula estrutural dos compostos

Resultados e Discussão

Os cálculos foram realizados com o pacote Gaussian 03W. As moléculas tiveram suas geometrias otimizadas, na simetria C_i , com os funcionais B3LYP, OPBE e PW91, utilizando a base D95V com o pseudopotencial LANL2DZ. Foram realizados cálculos em diferentes multiplicidades considerando os estados $S=1/2$, $3/2$ e $5/2$ para o composto de cobalto e $S=3/2$, $5/2$ e $7/2$ para o composto de manganês, representando diferentes tipos de interação entre os elétrons desemparelhados do metal e dos radicais. A seguir foi feito um cálculo *single-point* utilizando a base 6-

31G(d) para as mesmas multiplicidades. A tabela 1 mostra os valores de energia relativa, em Kcal/mol, para os dois compostos nos diferentes métodos em função da multiplicidade.

Tabela 1-Valores de energia relativa (Kcal/mol) para os sistemas em função da multiplicidade.

COMPOSTO		$[Mn(\text{PhTFacac})_2(\text{p-rad})_2]$			$[Co(\text{PhTFacac})_2(\text{p-rad})_2]$		
		3/2	5/2	7/2	1/2	3/2	5/2
B3LYP	LANL2DZ	0,0	-4,67	-28,14	0,0	11,12	-0,01
	6-31G(d)	0,0	-12,33	-27,26	0,0	-5,23	-16,66
OPBE	LANL2DZ	0,0	-	-	0,0	10,77	-0,21
	6-31G(d)	0,0	-	-	0,0	7,96	0,38
PW91	LANL2DZ	0,0	-	-	0,0	1,26	0,88
	6-31G(d)	0,0	-	-	0,0	-3,35	0,14

* - cálculos em andamento.

A tabela 2 mostra como os elétrons desemparelhados estão distribuídos nos sistemas Mn-Radical e Co-Radical de acordo com o método B3LYP/D95V/LANL2DZ.

Tabela 2-Valores de Densidade de Spin.

COMPOSTO	$[Mn(\text{PhTFacac})_2(\text{p-rad})_2]$			$[Co(\text{PhTFacac})_2(\text{p-rad})_2]$		
	3	5	7	1	3	5
ELÉTRONS DESEMPARELHADOS						
METAL	1,10	3,20	4,78	2,74	0,95	2,74
GRUPOS NITRÓXIDOS	2,08	2,06	2,08	-1,83	2,08	2,08

Esses valores mostram que em todos os casos cada grupo nitróxido contribui com um único spin para o total, enquanto os demais spins localizam-se sobre o metal.

Conclusões

Para o composto de cobalto o valor da energia do estado $S=5/2$ é comparável ao valor de $S=1/2$ em todas as metodologias (exceto B3LYP/6-31g(d)). No caso do composto de manganês com a metodologia B3LYP, em ambas as bases, o estado de maior multiplicidade apresenta-se mais estável.

Agradecimentos

CNPq, Capes e Faperj.

THE INFLUENCE OF IRON IMPURITIES ON THE CO ADSORPTION ENERGY OF COBALT CLUSTERS

Lilian Weitzel C. Paes(PQ)* and José Walkimar de M. Carneiro(PQ)

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-150, Niterói. *weitzelcoelho@yahoo.com.br

Keywords: Carbon monoxide, adsorption energies, DFT, impurities, cobalt cluster

Introduction

The study of molecular adsorption on metallic surfaces has great importance to understand the formation of active species on catalyst sites. The chemisorption of small molecules such as carbon monoxide has been studied in some detail [1], due to the increasing interest on understanding the reaction mechanisms that occur in the gas/metal interface. The activation of CO by transition metals is an important step in the Fischer-Tropsch synthesis [2]. The electronic, chemical, and catalytic properties of metal-alloy surfaces have been extensively studied in a recent past [3,4]. The reason is that metal alloys exhibit enhanced catalytic properties compared to those of their constituents, for instance a better activity and/or a better selectivity. In the present study, we investigate the influence of iron impurities on the geometric properties and adsorption energies of cobalt (0001) surfaces using density functional calculations. We first focused our attention on the Co_9Fe system. The cobalt cluster used in this study has ten cobalt atoms arranged into two layers (7 and 3 Co atoms). The Co-Co distances in the cluster are 2.51 Å. Impurity was introduced by replacing one iron atom for one cobalt atom (central or in the border). The BPW91 functional with the LANL2DZ pseudopotential was used.

Results and Discussion

The figure 1 shows adsorption forms of CO on the Co_9Fe clusters. Table 1 shows the adsorption energies and geometrical parameters.

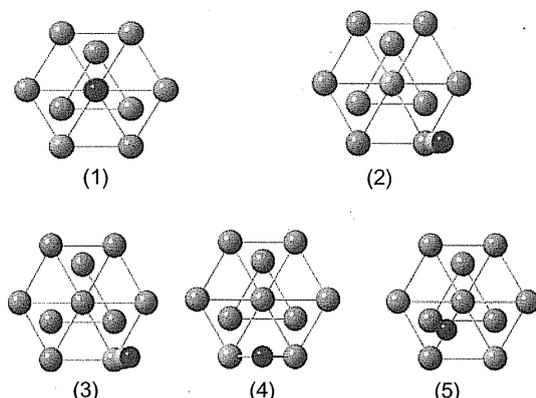


Figura 1: Adsorption forms of CO on Co_9Fe clusters

Tabela1. Adsorption energies and geometrical parameters

Adsorption forms	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
E_{ads} (eV)	-1.59	-2.38	-1.80	-1.84	-1.65
M-C (Å)	1.735	1.754	1.783	1.828	2.601/2.650
C-O (Å)	1.206	1.205	1.208	1.226	1.235

The lowest energy adsorption form was found for arrangement 2, with the CO molecule adsorbed atop on a cobalt atom. Adsorption on the central atom (1) is not favored. The C-O and Co-C bond distances are in good agreement with experimental data (C-O bond length is 1.17 ± 0.06 Å and the Co-C distance is 1.78 ± 0.06 Å [5]. The adsorption energy on Co_{10} is -3.28 eV [6], which is considerably more negative than that found in the present work. It is not surprising the fact that the adsorption energy of molecules is smaller on alloys than on pure metals [7]. Detailed analyses of the orbital interactions on these structures and vibrational analysis are in progress.

Conclusion

We have performed DFT calculation using BPW91/LANL2DZ method. The main conclusions of this study clearly show that the adsorption energy is reduced as a result of the iron impurity. In addition, the $d_{\text{C-O}}$ and $d_{\text{M-C}}$ values increase with the coordination because of the larger occupation of electrons in the $2\pi^*$ orbital [8].

Acknowledgments

CAPES, CNPq, FAPERJ.

¹ Neef, M.; Doll, K.; *Surf. Sci.*, **2006**, *600*, 1085.

² Ponec, V.; Van Barneveld, W. A.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1979**, *18*, 268.

³ Hirschl R.; Hafner, J.; *Surf. Sci.*, **2002**, *498*, 21.

⁴ Lopes, N.; Nørskov, J. K.; *Surf. Sci.*, **2001**, *477*, 59.

⁵ Marek Gajdoš, M.; Eichler, A.; Hafner, J.; *J. Phys.: Condens. Matter*, **2004**, *16*, 1141.

⁶ Monteiro, R. S.; Paes, L. W. C.; Carneiro, J. W. de M.; Aranda, D. A. G., manuscript in preparation.

⁷ Zhang, C. J.; Baxter, R. J.; Hu, P.; Alavi, A.; Lee, M.-H., *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 5272.

⁸ Gajdos, M.; Eichler, A.; Hafner, J. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2004**, *16*, 1141.

GENERAL TRENDS ON THE ADSORPTION ENERGIES OF CO ON Co_9M ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Co}$ AND Ni) CLUSTERS

Lilian Weitzel C. Paes(PQ)* and José Walkimar de M. Carneiro(PQ)

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-150, Niterói. *weitzelcoelho@yahoo.com.br

Keywords: Carbon monoxide, adsorption energies, DFT, impurities, cobalt cluster

Introduction

Activation of CO by transition metals is an important step in many industrial processes such as Fischer-Tropsch synthesis [1]. These reactions take place over a number of transition metals. The modification of the chemical reactivity of a metal by surface alloying with a second element, with the aim of improving the catalytic properties of the material is a challenging field of research. Alloy surface exhibit chemical and catalytic properties that are different from those of surfaces of the individual pure metals [2]. In this work we investigated the metal substitution effects on adsorption energies using density functional theory. We simulate the cobalt (0001) hcp, just as (111) surface of fcc structure. The cobalt cluster used in this study has ten cobalt atoms arranged into two layers (7 and 3 Co atoms) and then we substitute one cobalt atom by replacing one M (Mn, Fe, Ru, Co and Ni) atom in the center of the cluster. DFT calculations were done on these structures using the Gaussian 03w program with the BPW91 functional. The basis set employed in all the calculation was the LANL2DZ effective core potential. Several spin states of the metals were considered in the calculations

Results and Discussions

The figure 1 and table 1 shows the CO- Co_{10} and CO- Co_9M structures, the adsorption energies and geometrical parameters, respectively.

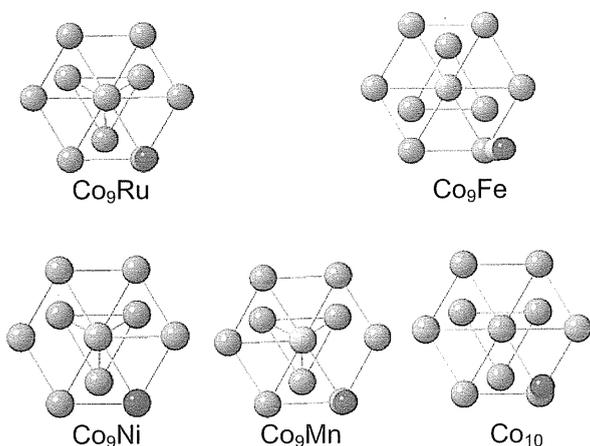


Figure 1. Adsorption forms of CO on Co_9M clusters

Tabela 1. Adsorption energies and geometrical parameters

Alloys	E_{ads} (eV)	M-C (Å)	C-O (Å)
Co_9Ru	-2.81	1.765	1.204
Co_9Fe	-2.38	1.754	1.205
Co_9Ni	-1.76	1.755	1.205
Co_9Mn	-1.49	1.738	1.204
Cluster			
Co_{10} [3]	-3.28	1.751	1.204

The figure 2 shows the HOMO's energies for Co_9M , Co_{10} and CO LUMO energy.

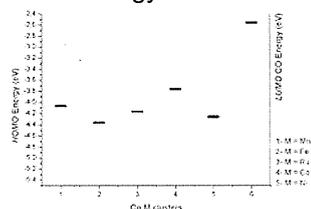


Figure 2. HOMO's Co_9M energies and LUMO CO energy

The lowest adsorption energy was found for Co_9Ru cluster. The adsorption on Co_9Mn is not favored. We also note that both the C-O and M-C bond lengths are essentially the same and consequently the charge-transfer or chemical contributions (donations) do not show large differences between alloy system and pure Co (figure 2). The main observation in table 1 is a decrease in the adsorption energies when Co cluster is alloyed with Mn, Ni, Fe and Ru.

Conclusion

These results are in good agreement with a general experimental fact that the adsorption energy of molecules is smaller on alloys than on pure metals [2,4]. The reduction in the adsorption energy can be straightforwardly explained by the influence of the metal atoms on the surface Co d-band orbitals.

Acknowledgments

CAPES, CNPq, FAPERJ.

¹Ponec, V.; Van Barneveld, W. A.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1979**, *18*, 268.

²Delbecq. F.; Sautet. P., *Phys. Review B.*, **1999**, *59*, 5142.

³Monteiro, R. S.; Paes, L. W. C.; Carneiro, J. W. de M.; Aranda, D. A. G., manuscript in preparation.

⁴Zhang, C. J.; Baxter, R. J.; Hu, P.; Alavi, A.; Lee, M.-H., *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 5272.

G3-CEP: UMA ALTERNATIVA AO MÉTODO GAUSSIAN-3

Alex Freitas Ramos(PG)*, Rogério Custodio(PQ). *lex@iqm.unicamp.br

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Barão Geraldo, 13083-970, Campinas-SP.

Palavras Chave: Gaussian-3, pseudopotencial, método composto.

Introdução

Os métodos compostos são formados por um conjunto de cálculos sequenciais cujo resultado final é uma tentativa de aproximação de um cálculo mais sofisticado e dispendioso¹.

Dentre os métodos compostos, os mais populares são os chamados Gaussian-n ou Gn. A versão mais recente dos métodos Gn é a Gaussian-3².

Mesmo com o ganho computacional do método G3, ele ainda pode ser impraticável para sistemas que contêm muitos elétrons. Com o objetivo de diminuir o custo computacional do método Gaussian-3 e manter sua precisão, alterou-se o G3, introduzindo o pseudopotencial CEP, de forma a reduzir ainda mais os custos computacionais.

Resultados e Discussão

O método G3-CEP foi testado através de cálculos de propriedades como afinidade eletrônica, afinidade protônica e potencial de ionização, de átomos e moléculas, e calor de formação de moléculas, totalizando 210 energias.

Para comparar os métodos G3 e G3-CEP, foram calculados os desvios médios absolutos¹ dos erros obtidos com ambos os métodos e suas médias quadráticas, como mostrado na tabela 1.

Tabela 1. Desvios médios absolutos (MAD) e média quadrática (MQ) dos erros obtidos com os métodos G3-CEP e G3, em kcal/mol.

Conjunto	G3-CEP		G3	
	MAD	MQ	MAD	MQ
Calor de Formação	8,87	6,36	0,92	0,84
Potencial de Ionização	1,35	1,23	1,13	1,21
Afinidade Eletrônica	1,13	0,80	0,94	0,90
Afinidade por Próton	1,26	0,65	1,33	0,54
Total*	1,26	1,06	1,07	1,07

* No conjunto Total não está incluso o calor de formação.

Além dos desvios também foram comparados o tempo de CPU e o espaço em disco utilizado por cada um dos métodos, como mostrado na tabela 2.

Tabela 2. Comparação do tempo de CPU e espaço em disco utilizados pelos métodos G3 e G3-CEP no cálculo do Si₂H₆.

Método	Tempo de CPU (s)	Espaço em disco (Mb)
G3	255,9	762
G3-CEP	167,5	110

Os dados na tabela 1; obtidos a partir de hidrocarbonetos, hidrocarbonetos substituídos, hidretos inorgânicos, radicais e moléculas não hidrogenóides; mostram que o método G3-CEP apresenta resultados médios com desvios menores que 2 kcal/mol para os conjuntos formados com os cálculos de potenciais de ionização, afinidade eletrônica e afinidade por próton.

Pela tabela 1 também observa-se que o método G3-CEP produz energias que não são próprias para o cálculo de entalpias de formação, quando comparado ao método G3.

A razão para isso é que, para o potencial de ionização, a afinidade eletrônica e a afinidade por próton, devido à semelhança entre os sistemas em estudo, os erros devido à falta dos elétrons internos são cancelados na subtração das energias, o que não acontece com o calor de formação já que a subtração de energias envolve sistemas bastante diferentes e a inclusão dos elétrons internos dos sistemas parece ser bastante importante.

A tabela 2 mostra que o método G3-CEP é muito mais barato computacionalmente que o método G3.

Conclusões

Energias obtidas com o G3-CEP podem ser utilizadas para obtenção de afinidade por próton, afinidade eletrônica e potencial de ionização com erro menor que 2 kcal/mol.

São necessárias mais adaptações ao método G3-CEP para obtenção de calores de formação com desvios comparáveis ao método G3.

O método G3-CEP é muito mais econômico computacionalmente que o método G3.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPESP.

¹ Foresman, J. B.; Frisch, A.E.; Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods; Gaussian Inc, segunda ed., 1996.

² Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Redfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A.; *Journal of Chemical Physics*; 109; 7764-7776; 1998.

ESTUDO DA ESTRUTURA DE SOLVATAÇÃO DAS CADEIAS LATERAIS DA PROTEÍNA VIRAL GAG P6 POR DINÂMICA MOLECULAR

Mirian Pedrosa^{1*} (IC), Fernanda Marur Mazzé¹ (PG), Léo Degreève¹(PQ)

*mirianp@aluno.ffclrp.usp.br

¹Grupo de Simulação Molecular, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo 14040-901, Ribeirão Preto (SP), Brasil.

Palavras Chave: proteína viral Gag p6, dinâmica molecular, estrutura de solvatação, ligação de hidrogênio.

Introdução

A etapa de brotamento é crucial para o ciclo de vida do vírus HIV¹. A única proteína viral envolvida nesta etapa é a Gag p6, constituída por 52 resíduos. Esta proteína possui uma região bem conservada denominada L-domínio, constituída pelos resíduos PTAPP, que é essencial para o brotamento e a liberação das novas partículas virais da membrana plasmática. Uma vez que estrutura e função estão intimamente relacionadas nas proteínas, o objetivo deste trabalho é estudar, por simulação molecular, a estrutura de solvatação das cadeias laterais da proteína Gag p6 a fim de contribuir para um melhor entendimento da manutenção da estrutura da proteína Gag p6.

Resultados e Discussão

A simulação molecular² da proteína Gag p6 foi realizada com o pacote de simulação GROMACS 3.0 com o campo de força GROMOS96 no ensemble NpT. A estrutura inicial de Gag p6 foi obtida no banco de dados PDB³ (código 2C55). O intervalo de tempo de integração utilizado foi de 2,0fs e o tempo total de simulação de 6,5ns. A estrutura de solvatação das cadeias laterais de Gag p6 foi estudada a partir das funções de distribuição radial proteína-solvente $g_{A,H}(r)$ e $g_{A,O}(r)$, sendo A os átomos da cadeia lateral dos resíduos de Gag p6, H e O os átomos de hidrogênio e oxigênio das moléculas de água, respectivamente. Os resultados foram analisados agrupando-se os átomos iguais de um mesmo aminoácido localizados em diferentes regiões de Gag p6. As análises mostraram que os resíduos de arginina, aspartato, glutamina, glutamato, lisina, serina, treonina e tirosina foram os que apresentaram estrutura de solvatação bem definida ao redor dos átomos de suas cadeias laterais. Para a arginina, os átomos de hidrogênio (código GROMOS96: HE, HH11, HH12, HH21 e HH22) são os que apresentam uma estruturação das moléculas de água que os rodeiam mais bem definida pelo fato deste aminoácido ser carregado positivamente. O aspartato apresenta estrutura de solvatação melhor definida para os átomos de oxigênio (OD1 e OD2), o que já era esperado uma

vez que possuem dois pares de elétrons livres, além de serem negativamente carregados. Na glutamina, apenas o oxigênio (OE1) e os dois hidrogênios (HE21 e HE22) são capazes de atrair os dipolos positivo e negativo, respectivamente, das águas do sistema. No glutamato, da mesma forma que no aspartato, os átomos de oxigênio (OE1 e OE2) apresentam melhor estrutura de solvatação por apresentarem pares de elétrons livre e carga negativa. Na lisina, a estrutura de solvatação melhor definida ocorre para os átomos de hidrogênio (HZ1, HZ2 e HZ3), fato explicado porque além dos hidrogênios serem carente de elétrons, eles ainda possuem uma carga positiva na lisina. Os resíduos de serina, treonina e tirosina apresentam estrutura de solvatação apenas ao redor do oxigênio e do hidrogênio constituintes de suas cadeias laterais, fato explicado porque o grupo hidroxila, bastante polar, atrai fortemente as moléculas de água, fazendo ligação de hidrogênio entre o hidrogênio da cadeia lateral e o oxigênio das águas. Não foram observadas diferenças nas estruturas de solvatação considerando-se um mesmo aminoácido localizado em diferentes posições da proteína Gag p6, o que pode ser explicado pelo pequeno tamanho da proteína (52 resíduos) que não apresenta um centro hidrofóbico definido capaz de esconder algumas cadeias laterais do acesso ao solvente.

Conclusões

Os resíduos que possuem estrutura de solvatação definida são os de cadeia lateral carregada ou polar. Esta ordenação das moléculas de água ao redor destes átomos promove a manutenção da estrutura protéica e, portanto, o conhecimento dessas interações é de grande relevância para o entendimento do mecanismo de atuação da proteína Gag p6 na etapa de brotamento do HIV.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, Capes

¹ Mazzé, F.M.; Degreève, L. *Acta Virol.* **2006**, *50*, 75.

² Lindahl, E.; Hess, B.; van der Spoel, D. *J. Mol. Mod.* **2001**, *7*, 306.

³ <http://www.rcsb.org/pdb>

MODELAGEM MOLECULAR DOS TAUTÔMEROS DE 4-ARILAMINO-1,2-NAFTOQUINONA

Thaís P. Fragoso² (IC), José Walkimar de M. Carneiro¹ (PQ), Maria D. Vargas¹ (PQ)
 tainafragoso@yahoo.com.br

¹Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense – UFF

²Graduação em Farmácia Industrial, Universidade Federal Fluminense - UFF

Palavras Chave: Modelagem molecular, arilaminos derivados de naftoquinonas, tautomerismo, energia de orbital, grau de coplanaridade, deslocalização eletrônica.

Introdução

Compostos contendo o núcleo quinônico têm sido alvo de vários estudos devido a seu potencial anti-câncer¹. Entretanto, estudos sobre o tautomerismo ceto-enólico das arilamino-naftoquinonas são raros. Tal fato motiva a realização de estudos sistemáticos envolvendo o efeito de substituintes e de solventes nas estabilidades relativas dos tautômeros e de seus ânions.

Resultados e Discussão

No presente trabalho, foram selecionados alguns substituintes de modo a incluir grupos doadores (R=OH, NH₂, OCH₃, CH₃, t-C₄H₉) e atratores de elétrons (R=F, NO₂, Cl, CN, COCH₃, Ph, Fc=ferrocenil) para avaliar seus efeitos nas estabilidades relativas dos tautômeros (figura 1). Para derivados com estes substituintes foi feita análise conformacional completa com os métodos AM1 e PM3. As conformações mais estáveis foram então reotimizadas com o método B3LYP/6-31G(d)^{2,3}, o qual mostrou que o método AM1 produz resultados mais razoáveis do que o método PM3, quando comparado com o B3LYP. O tautômero B1 é o mais estável em fase gás, enquanto o tautômero A1 tem maior estabilidade em fase aquosa. Os substituintes parecem não interferir no ângulo entre os anéis, visto que estes se mostraram muito próximos para todos os substituintes. Entretanto, a estrutura do ânion tende a ficar mais plana com conseqüente maior deslocalização eletrônica entre o anel naftoquinônico e o grupo R. As energias dos orbitais HOMO e LUMO são também muito similares para os diferentes substituintes, exceto para o NO₂, o qual apresenta energias de HOMO e de LUMO menores do que os demais substituintes.

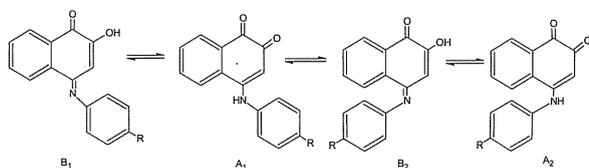


Figura 1. Diferentes conformações de 4-arilamino-1,2-naftoquinona.

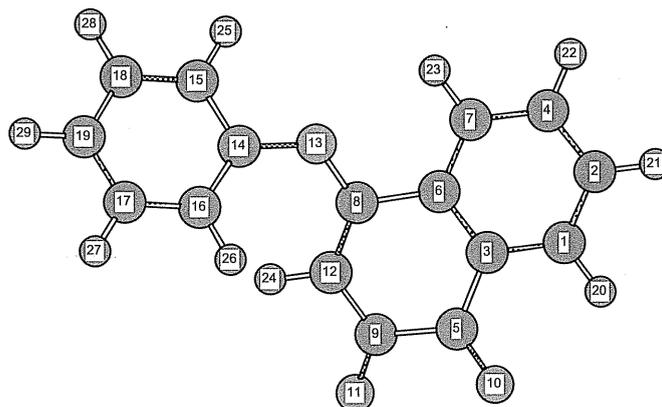


Figura 2. Estrutura do tautômero B1 R=H contendo os números dos átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio.

A análise de densidade de carga mostra que os grupos doadores de densidade eletrônica aumentam a densidade de carga nos oxigênios O₁₀ e O₁₁ e os grupos retiradores diminuem a densidade de carga nestes átomos. Através do uso de equações isodésimicas foi possível identificar os grupos que são doadores ou retiradores de densidade eletrônica.

Conclusões

A rotação em torno da ligação C-N pode gerar quatro conformações (A1, A2, B1, e B2). Em todos os casos a conformação mais estável é aquela na qual o grupo C₆H₄R, independentemente de R, está deslocado para a direção dos átomos de oxigênio. Em fase gás o tautômero B1 é mais estável, entretanto, em água o tautômero A1 é o mais estável. Os substituintes não interferem na estabilidade relativa dos tautômeros.

Agradecimentos

CNPq

¹ Angle S. R.; Rainier J.D.; Woytowicz C., *J Org. Chem.* (1997)62, 5884.

² Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* (1992) 96, 2155.

³ Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev.* (1988) B 37, 785.

PROPRIEDADES DA ESTRUTURA DE BANDA DO SEMICONDUTOR GAN: FASES WURTZITA E ZINCO-BLENDA

Melânia Cristina Mazini¹ (IC)*, Naiara Letícia Marana¹ (IC), Luis Antonio S. Vasconcellos¹ (PQ) e Júlio Ricardo Sambrano¹ (PQ).

melmazini@itelefonica.com.br

¹ Grupo de Modelagem e Simulação Molecular, UNESP, Bauru, SP, CEP 17033-360, Brasil.

Palavras Chave: GaN, lasers, wurtzita, zinco-blennda.

Introdução

O GaN cristaliza-se preferencialmente na estrutura hexagonal do tipo wurtzita ($P6_3mc$), mas sob certas condições de temperatura e pressão pode ser encontrado na estrutura zinco-blennda ($F\bar{4}3m$). O GaN é um semiconductor aplicado na criação de dispositivos óptico-eletrônicos, detectores e lasers, os quais apresentam uma vida útil superior aos lasers atuais, que são confeccionados com outros tipos de materiais semicondutores.

Realizou-se uma simulação utilizando o programa CRYSTAL03 aplicando-se a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e funcionais B3LYP e B3PW com a finalidade de verificar a dependência das propriedades das bandas dos parâmetros de rede e coeficientes da base.

Resultados e Discussão

Realizou-se uma otimização dos coeficientes da base para os átomos de Ga e N para as estruturas do zinco-blennda (ZB) e wurtzita (W). Na segunda etapa minimizamos a energia da célula unitária em função dos parâmetros de rede. Os parâmetros calculados e experimentais⁴ são descritos na Tabela 1.

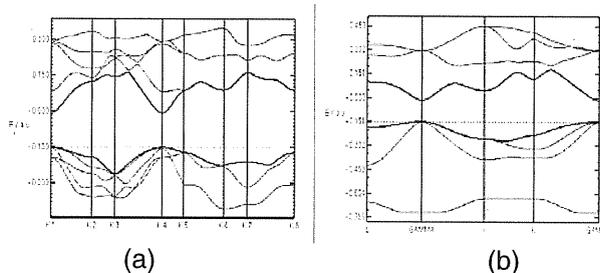
Calculou-se o gap de energia, para ambos funcionais obtendo-se para o funcional B3LYP os valores 3,86 eV (W) e 3,67 eV (ZB) e para o funcional B3PW, os valores 3,4 eV (W) e 3,67 eV (ZB). Os valores experimentais são 3,4 eV (W) e 3,29 eV (ZB)^{2,3}. (Figura 1)

Verificou-se que, para ambos os funcionais, os átomos de gálio, por meio dos orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ são os que mais contribuem para a BC (ZB) e no caso (W) é o orbital $2p_z$. No caso do nitrogênio, os orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ são os que apresentam maior contribuição na BV (ZB) e o orbital $2p_z$ (W).

Tabela 1: Parâmetros de rede (Å) e coordenada interna u .

Parâmetros	Wurtzita			Zinco-Blennda
	a	c	u	a
B3LYP	3,18	5,225	0,377	4,5
B3PW	3,22	5,226	0,377	4,5
Experim.	3,189	5,173	0,377	4,49

Figura 1: Estrutura de bandas da Wurtzita (a) e Zinco-Blennda (b).



Conclusões

As principais conclusões são descritas a seguir:

1. A geometria do equilíbrio e *band gap* estão em boa concordância com os dados experimentais.
2. Os orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ do átomo de N para a estrutura do (ZB) são os que mais contribuem para a BV, assim como na estrutura da (W), o orbital $2p_z$.
3. Para os átomos de Ga, o orbital $2p_z$ é o que mais contribui na BC (W), os orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ na (ZB), são os que mais contribuem.
4. A simulação demonstra que os funcionais B3LYP e B3PW, podem ser aplicados nos estudos das propriedades estruturais e eletrônicas do GaN apresentaram bons resultados quando comparados com dados experimentais.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela FAPESP e CNPq. Todos os cálculos foram realizados no Laboratório de Simulação Molecular da Unesp de Bauru.

¹ Christensen, N. E. e I. Gorczyca. Optical and Structural-Properties of Iii-V Nitrides under Pressure. *Physical Review B*, v.50, n.7, Aug, p.4397-4415. 1994.

² Northrup, J. E. e J. Neugebauer. Theory of GaN(10 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0) surfaces. *Physical Review B*, v.53, n.16, Apr, p.10477-10480. 1996.

³ Vurgaftman, I. e J. R. Meyer. Band parameters for nitrogen-containing semiconductors. *Journal of Applied Physics*, v.94, n.6, Sep, p.3675-3696. 2003.

⁴ Segev, D. e C. G. Van De Walle. Surface reconstructions on InN and GaN polar and nonpolar surfaces. *Surface Science*, v.601, n.4, Feb, p.L15-L18. 2007

THE INFLUENCE OF γ - Al_2O_3 ON THE FORMALDEHYDE ADSORPTION OVER PALLADIUM SMALL CLUSTERS.

Mauricio Tavares de M. Cruz^{2*} (PG) and José Walkimar de M. Carneiro¹ (PQ)

¹Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense – UFF

²Pós-Graduação em Química Orgânica, Universidade Federal Fluminense - UFF, tavaresdemacedo@ig.com.br

Palavras Chave: γ -alumina, aldehyde, DFT, Pd cluster.

Introduction

Evidence is emerging to substantiate the idea that a so-called “inert” support, like alumina, upon which metals are often carried to make heterogeneous catalyst, is not really inert. Although early studies indicate that supported palladium catalysts do not show a strong metal-support interaction,ⁱ many experiments have since shown results that can be attributed to the interactions between Pd and alumina.ⁱⁱ Therefore we decided to study the influence of the γ -alumina support on the adsorption of compounds containing carbonyl group over Pd surfaces investigating the formaldehyde adsorption properties in both Pd_4 isolated and $\text{Pd}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ensembles. Two coordination modes for adsorption of aldehydes have been reported from experimental characterization techniques. In the first one, (η_1), the formaldehyde molecule stays up over the surface binding through the oxygen lone pair, while in the second mode (η_2) the binding involves both the carbon and the oxygen atoms, through the π -electrons [$\eta^2\pi$], or on bridge, through two σ -bond [$\eta^2\text{di-}\sigma$]. The preferred adsorption mode of aldehyde on Group VIII metal surfacesⁱⁱⁱ is the T^2 configuration, with some T^1 species present at low temperature.

Results e Discussion

The B3LYP/LANL2DZ/6-31G(d) method was employed to calculate different adsorption forms of formaldehyde on Pd_4 (111) and on Pd_4 supported on γ -alumina. As a first step, a cluster of four palladium atoms was fully optimized on the 110C face (figure 1a) of γ -alumina with geometry fixed (fig 1b) in the bulk experimental values. Over the $\text{Al}_{10}\text{O}_{15}$ cluster, the formaldehyde was adsorbed in several arrangements. For all arrangements several spin states were calculated. On both isolated Pd_4 arrangements, the triplet state has the lowest energy. Our results point to the $\eta^2\pi$ adsorption mode (**J** mode; table 1 and figure 2b) when the

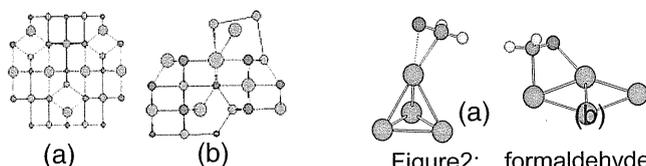


Figure2: formaldehyde preferential adsorption modes: a) $\eta^2\pi$ / Pd_4 (tetrahedral) and b) $\eta^2\text{di-}\sigma$ / Pd_4 (plane)

formaldehyde adsorbs in a tetrahedral arrangement (-12.94 kcal.mol⁻¹). This is only 1.1 kcal.mol⁻¹ higher than the experimental heat of chemisorption in gas phase (-

	Pd ₄ geom.	Ads. mode	Spin state	E _{ABS}	E _{ADS} (kcal.mol ⁻¹)	Q _{tot} (Pd)
A	ⁱ P	$\eta^2\text{di-}\sigma$	S=1	-621.5000	-22.61	+0.131
C	ⁱ P	$\eta^2\text{di-}\sigma$	S=1	-621.4979	-21.29	+0.128
I	ⁱ T	$\eta^1(\text{O})$	S=1	-621.5192	-11.25	-0.169
J	ⁱ T	$\eta^2\pi$	S=1	-621.5219	-12.94	+0.043
M	^{nr} I	$\eta^2\pi$	S=2	-4175.0423	-12.36	-0.007
M'	^{nr} I	$\eta^2\pi$	S=2	-4175.0447	-14.47	+0.005

Table 1: Geometric and energetic parameters for H₂CO adsorbed on both Pd isolated and Pd/ γ -alumina clusters. P: plane; T: tetrahedral; I: between plane and tetrahedral; i: isolated; n: alumina present and nr: Pd relaxation during the H₂CO optimization.

11.8 kcal.mol⁻¹)^{iv}. The $\eta^2\text{di-}\sigma$ mode (**A** mode, -22.61 kcal.mol⁻¹; table 1 and figure 2a) is preferential for adsorption on a Pd_4 isolated cluster with plane arrangement. This was also found by Neurock,^v using first-principle density functional for low coverage adsorption on Pd_{19} cluster. The presence of alumina reduces the adsorption energy and alter the preferential spin state. The restricted as well as unrestricted calculations indicate that metal-support electron transfer occurs more intensively from the palladium cluster to the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Conclusion

The η^2 mode is preferential for formaldehyde adsorption on Pd_4 clusters. The carbonyl orbitals involved in the formaldehyde palladium interactions depend on the metal arrangement ($\text{di-}\sigma \rightarrow$ plane and $\pi \rightarrow$ tetrahedral). For supported Pd_4 , the adsorption occurs in a π -type η^2 mode, with the quintet as most stable spin state. The HOMO energy of the Pd_4 cluster decrease by 0.9 eV when Pd_4 is supported. This decrease may be the reason why the metal cluster has its electronic density increased when formaldehyde adsorbs via π electrons over Pd_4 supported.

Acknowledgements

CAPES, CNPq, FAPERJ.

ⁱ Sun, K.; Liu, J.; Nag, N.; Browning, N. D. *Catal. Lett.* 84, 2002, 193.

ⁱⁱ Stará, I.; Matolín, V. *Surf. Sci.* 313, 1994, 99.

ⁱⁱⁱ Delbecq, F.; Sautet, P. *Surf. Sci.* 295, 1993, 353.

^{iv} Shustorovich, E. *Adv. Catal.* 37, 1990, 101

^v Neurock, M. *Topics in Catal.*, 9, 1999, 135.

INFLUÊNCIA DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO SOBRE O GCE NOS NITROGÊNIOS DO IMIDAZOL CRISTALINO

Marcos Brown Gonçalves¹ (PG)*, R. Di Felice² (PQ), Marília J. Caldas¹ (PQ), Helena M. Petrilli¹ (PQ) e-mail: brownngon@if.usp.br

1) Instituto de Física, DFMT-IFUSP, Universidade de São Paulo, 2) Università di Modena e Reggio Emilia, Modena, Italy

Palavras Chave: imidazol, GCE, ligação de hidrogênio

Introdução

Neste trabalho estudamos as propriedades estruturais e hiperfinas para diferentes empacotamentos do imidazol desde a fase molecular até a cristalina. Técnicas espectroscópicas são usualmente utilizadas para caracterizar as propriedades eletrônicas sendo que a complicada análise em ambiente biológico, é muitas vezes realizada utilizando resultados obtidos em fase cristalina. Importantes técnicas tais como EPR, NMR e NQR, nos fornecem informações sobre a distribuição eletrônica local (e de spin) através de Interações Hiperfinas. Em particular, a interação de quadrupolo nuclear fornece informação sobre o Gradiente de Campo Elétrico no núcleo (GCE).

Resultados e Discussão

Estudamos, através de um exemplo bastante claro, o efeito das ligações de hidrogênio que aparecem no estado sólido com o auxílio do cálculo do GCE nos sítios de nitrogênio comparado a valores experimentais. Nossos valores, de frequência de acoplamento quadrupolar ν e parâmetro de assimetria η nos sítios de N tanto para a fase gasosa quanto para a fase cristalina estão em ótima concordância com os resultados experimentais da literatura e são os primeiros resultados obtidos por métodos *ab initio* no espaço recíproco. Para interpretar os resultados experimentais do GCE nos sítios de N na molécula e no cristal, realizamos um estudo sistemático do GCE. Estudamos o efeito das ligações de hidrogênio desde o monômero até uma cadeia infinita. Mostramos também que a interação entre elementos de cadeias distintas não altera substancialmente o GCE nos sítios de N. Chegamos ao interessante resultado de que a utilização de uma cadeia infinita é suficiente para reproduzir o GCE no imidazol cristalino.

Tabela 1. Valores calculados para o GCE nos núcleos de nitrogênio amino e imino. Resultados experimentais em negrito.

	Amino		Imino	
	Q (MHz)		Q (MHz)	
Molécula ¹	2,537	0,178	4,032	0,120
Molécula	2,802	0,155	4,205	0,047
Dímero	1,811	0,547	3,701	0,060
Trímero	1,704	0,655	3,682	0,069
Cadeia Infinita	1,533	0,911	3,513	0,111
Cristal	1,528	0,911	3,452	0,119
Cristal ²	1,390	0,930	3,220	0,119

Conclusões

Podemos concluir que o valor do GCE no imidazol cristalino é fortemente influenciado pelas LHs estudado através da cadeia infinita sendo esta a interação principal responsável por aproximadamente 98% do η e 90% do ν . Esta afirmação só pôde ser concluída, como fazemos aqui, através dos resultados dos cálculos para um sistema infinito, ou seja, para a cadeia infinita e o cristal infinito, refutando a idéia de que a não concordância dos resultados obtidos por cálculos quânticos, anteriormente, vinha de interações entre segundos vizinhos e Van der Waals.

Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido dentro do projeto IMMP e dentro do acordo bilateral CNPq/CNR 690131/02-0. Utilizou as facilidades computacionais disponíveis no LCCA da USP e recursos disponibilizados pela FAPESP dentro do grupo Nanomol.

¹ G. L. Blackman, et al. *J. Mol. Spectrosc.*, **1976**, 60, 63.

² M.L.S. Garcia et al. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans II*, 1391, **1983**, 1391.

APLICAÇÃO DO MODELO CCFDF/QTAIM PARA INTERPRETAR AS INTENSIDADES NO ESPECTRO INFRAVERMELHO DAS MOLÉCULAS X_2CY ($X=H, F, Cl$; $Y=O, S$)

Sérgio H. D. M. Faria¹(PG)*, João Viçozo S. Júnior¹(PG), Roberto L. A. Haiduke²(PQ), Roy E. Bruns¹(PQ)
*secormetal@yahoo.com

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, CEP: 13083-970, Campinas-SP, Brasil. ²Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, CEP: 81531-990, Curitiba-PR, Brasil.

Palavras Chave: CCFDF, QTAIM, intensidades vibracionais.

Introdução

Estudos recentes^{1,2} têm mostrado que o modelo Carga – Fluxo de Carga – Fluxo de Dipolo (CCFDF) é uma alternativa interessante para se reproduzir as intensidades no espectro infravermelho de moléculas e principalmente para se interpretar as alterações das estruturas eletrônicas durante vibrações moleculares. Este modelo utiliza cargas e dipolos atômicos calculados através da Teoria Quântica Átomos em Moléculas (QTAIM)³ para decompor as derivadas do momento dipolar molecular em três contribuições que possuem interpretações físicas simples.

Neste trabalho, o modelo CCFDF/QTAIM foi utilizado para estudar as moléculas H_2CO , $HFCO$, F_2CO , Cl_2CO , F_2CS e Cl_2CS .

Os cálculos foram realizados utilizando o programa GAUSSIAN98 no nível MP2/6-311++G(3d,3p).

Resultados e Discussão

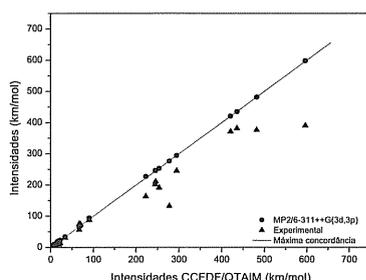


Figura 1. Comparação entre intensidades CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d,3p) com as obtidas diretamente da função de onda MP2/6-311++G(3d,3p) e com as experimentais.

A Figura 1 mostra um gráfico com as intensidades CCFDF/QTAIM/MP2/6-311++G(3d,3p) plotadas contra aquelas obtidas diretamente da função de onda MP2/6-311++G(3d,3p) e também contra as intensidades experimentais. Os valores estimados através do modelo CCFDF apresentam excelente concordância (erro rms de 1,4 km/mol) com as obtidas diretamente da função de onda. Embora para bandas pouco intensas seja observado uma boa concordância entre os valores teóricos e experimentais, este comportamento não ocorre para bandas com intensidade acima de 200 Km/mol. O erro rms entre valores teóricos e calculados é de 51,2 km/mol.

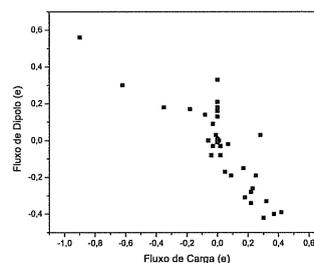


Figura 2.

Contribuição de fluxo de carga plotada contra a contribuição de fluxo de dipolo. Uma elevada correlação negativa ($r=-0,83$), a qual pode ser observada na Figura 2, foi detectada entre as contribuições de fluxo de carga e de fluxo de dipolo.

Conclusões

O modelo CCFDF utilizando cargas e dipolos atômicos QTAIM no nível MP2/6-311++G(3d,3p) reproduz de maneira adequada as intensidades obtidas diretamente desta função de onda. Porém apresenta uma certa discrepância em relação aos dados experimentais, principalmente para bandas intensas.

A correlação negativa entre as contribuições de fluxo de carga e de fluxo de dipolo mostra que a transferência de carga para uma dada região da molécula durante o movimento vibracional é compensada por uma polarização da nuvem eletrônica no sentido oposto.

Agradecimentos

À FAPESP (06/53260-6 e 06/51572-0) e ao CNPq.

¹ Viçozo, J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4839.

² Viçozo, J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 515.

³ Bader, R. F. W. "Atoms in Molecules: A Quantum Theory", Clarendon Press: Oxford, UK, **1990**

AGLOMERADOS REPRESENTATIVOS DO CATALISADOR MoS_2 : INVESTIGAÇÃO DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Alexander Martins da Silva* (PQ), Itamar Borges Jr. (PQ)

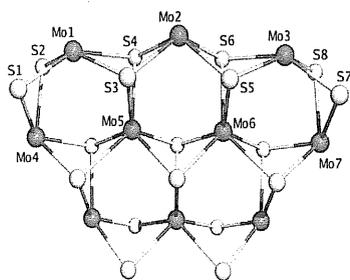
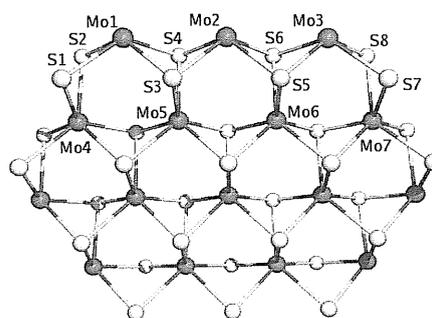
Departamento de Química, Instituto Militar de Engenharia.

Palavras-Chave: DFT/B3LYP, modelo do catalisador MoS_2 , expansão multipolar

Hidrodessulfurização (HDS) é um processo catalítico importante na indústria do petróleo, sendo empregado na remoção de enxofre de frações pesadas. Catalisadores de sulfeto de molibdênio são usados extensivamente neste processo. Na literatura tem sido discutido qual seria o tamanho mínimo do aglomerado adequado para estudar reações envolvidas em processos de HDS [1]. Neste trabalho, usamos a técnica da expansão multipolar para decompor a densidade eletrônica em momentos de multipolo (cargas, dipolos, quadropolos) localizados em cada sítio atômico. Com esta abordagem, é possível ter uma descrição detalhada da densidade eletrônica em cada sítio atômico do aglomerado-modelo do catalisador MoS_2 .

No Simpósio serão apresentados resultados detalhados de aglomerados-modelo de variados tamanhos. Em particular, já otimizamos a geometria, calculamos frequências e obtivemos os momentos de multipolo do catalisadores $\text{Mo}_{10}\text{S}_{18}$ e $\text{Mo}_{16}\text{S}_{32}$ em nível DFT/B3LYP//LANCVP** (figura). Nestes dois aglomerados, verificamos, além de consideráveis distorções de geometria (e.g. átomo de Mo na primeira camada do aglomerado menor), valores de

FAPERJ, CAPES, CNPq, FINEP, PETROBRÁS



momentos de multipolo dos átomos de Mo e S da primeira camada que podem diferir mais do que 80% entre si. Estas diferenças levam a diferentes distorções da planaridade do tiofeno adsorvido, logo a diferentes níveis de quebra da aromaticidade da molécula, o que afeta as próximas etapas do processo de HDS.

[1] – H. Orita, K. Uchida, N. Itoh, J. Mol. Cat. A (Chemical) 193, 197 (2003)

DIAZOCICLOPROPANOS COMO POTENCIAIS MATERIAIS ENERGÉTICOS

Itamar Borges Jr. (PQ)

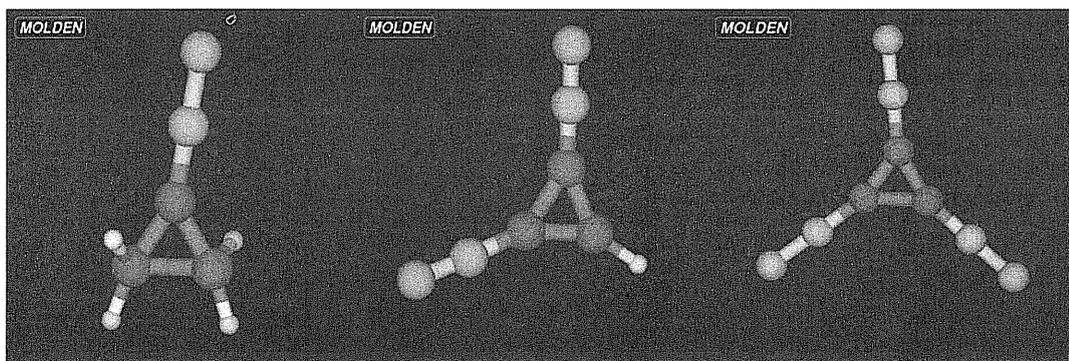
Departamento de Química, Instituto Militar de Engenharia.

Palavras-Chave: DFT/B3LY, materiais energéticos, expansão multipolar

Materiais energéticos são explosivos ou propelentes constituídos de moléculas com alta densidade energética. Estes materiais têm sido intensamente investigados com o propósito de conceber, caracterizar e avaliar novos compostos energéticos. O grande objetivo destes estudos é desenvolver materiais que combinem desempenho melhorado com vulnerabilidade, ou sensibilidade, diminuída. Alguns estudos de química teórica têm sido realizados, com variados graus de sucesso, com o intuito de correlacionar a propriedades físico-químicas da molécula componente com o comportamento macroscópico do explosivo ou propelente.

Como parte da pesquisa que visa obter correlações entre propriedades moleculares e propriedades macroscópicas, se investigou a

proposta de Kapur e Ball [1], que sugeriram diazociclopropanos como potenciais materiais energéticos. Otimização de geometrias e obtenção de frequências vibracionais DFT/B3LYP//6-31G(d,p) foram levados a cabo e apresentaram diferenças significativas quando comparados com os cálculos anteriores em nível HF//D95 [1]. As geometrias otimizadas estão mostradas na figura. Momentos de multipolos (carga, dipolo, quadrupolo) foram calculados em cada sítio atômico de cada molécula com o intuito de caracterizar cada molécula e associar tais propriedades com o esperado aumento das entalpias de combustão que acompanham o aumento do conteúdo de grupos diazo em cada molécula.



[1] –N. Kapur e D. W. Ball, J. Molec. Struc (THEOCHEM) 715, 151 (2005)

FAPERJ, CAPES, CNPq,

INTERAÇÃO PEPTÍDEO-MEMBRANA: CONDIÇÕES DE INSERÇÃO DE UM MUTANTE DE UM HÍBRIDO DE CECROPINÁ E MAGAININA.

Carlos. A. Fuzo (PG), Gláucia M. da Silva (PQ), Fábio Filocomo (IC), Léo Degrève* (PQ)

leo@ffclrp.usp.br

Grupo de Simulação Molecular, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo

AV. Bandeirantes, 3900

14040-901 Ribeirão Preto (S.P.)

Palavras Chave: proteínas, peptídeos antimicrobianos, interação peptídeo-membrana, simulação molecular

Introdução

Os peptídeos antimicrobianos são as moléculas com a atividade mais importante nos sistemas de autodefesa dos organismos multicelulares. Entre estes peptídeos, os de mecanismos de ação melhor conhecidos são as cecropinas e as magaininas que atuam sobre a membrana citoplasmática dos microorganismos provocando a desestabilização segundo uma ação do tipo detergente ou pela formação de poros. Peptídeos híbridos de cecropina e de magainina apresentam também atividades antitumoral e antimicrobial sem apresentar toxicidade para os eritrócitos humanos. Com o objetivo de investigar o processo de danificação das membranas pelos peptídeos híbridos de cecropina e de magainina, a interação do mutante KWKLFFKIKFLHSACKF(NH₂) (nomenclatura pdb 1f0f) com membranas de DPPC (dipamitoilfosfatidilcolina) foi estudada por dinâmica molecular. Este peptídeo apresenta uma hélice α entre os resíduos 4 e 11. Duas moléculas de 1f0f a partir de agora denominadas P1 e P2, foram inseridas em meio aquoso perto de ambas as faces da membrana de modo que os peptídeos apresentem faces opostas à membrana. O tempo de simulação foi de 50ns, temperatura de 323 K e pressão de 1 atm.

Resultados e Discussão

A figura 1 mostra o número médio de átomos da membrana encontrados numa distância inferior a 0,5nm dos átomos de P1 e P2 com resultados favoráveis a P2. A figura 2 mostra as áreas acessíveis ao solvente no final da simulação: os resíduos 4, 5, 9, 12, 13, 14 e 15 de P2 estão muito mais inseridos na membrana do que os mesmos resíduos de P1. O oposto é observado para os resíduos 3, 7 e 16. Os valores médios (inserção na figura 1) indicam também uma maior inserção de P2. Examinando, na estrutura tridimensional do sistema, a configuração dos sete resíduos de lisina (K), observa-se que, em P1, 3 deles estão inseridos na membrana e 4 no solvente. Em P2, tem-se 5 e 2, respectivamente. A inserção dos resíduos de lisina se faz pela

atração eletrostática entre suas cargas positivas e a região negativa dos grupos PO₄ dos DPPC. As hélices α são pouco alteradas pela inserção na membrana.

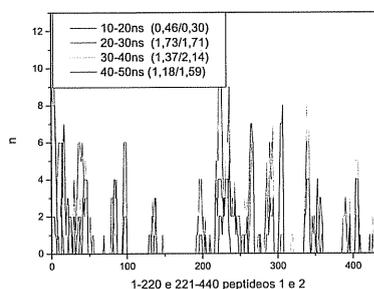


Figura 1. Número médio de átomos da membrana vizinhos dos átomos de P1 (1-221) e P2 (222-442) distância <0,5nm. Entre parênteses: média por átomo de P1/P2

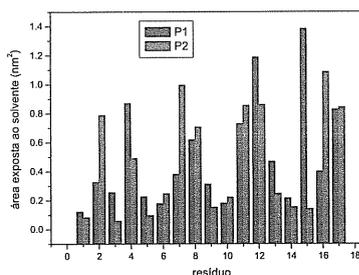


Figura 2. Áreas médias dos resíduos acessíveis ao solvente nos últimos 100ps.

Conclusões

A inserção dos peptídeos na membrana é favorecida pela maior atração eletrostática entre as cargas da membrana e as cargas dos resíduos do 1f0f. A maior exposição de resíduos carregados à interação mais direta com a membrana é portanto a condição de melhor inserção.

Agradecimentos

Fapesp, CNPq

STUDY OF NUCLEAR MAGNETIC SHIELDING CONSTANTS CALCULATED WITH A HIERARCHICAL SEQUENCE OF XZP BASIS SETS

Paulo J. P. de Oliveira* (PG), Francisco E. Jorge (PQ)

paulojoseo@gmail.com

Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, 29060-900 Vitória, ES

Key words: absolute shielding constant, shielding anisotropy, XZP basis sets, HF and MP2 calculations

Introduction

Ab initio methods has routinely and successfully been used to calculate electric, magnetic, and optical properties associated with the responses of a molecular electronic system perturbation such as externally applied electromagnetic fields and nuclear magnetic and electric moments.

In this work, we present the results of Hartree-Fock (HF) and second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) calculations using at the first time the Jorge's hierarchical sequence of basis sets^{1,2} to compute molecular magnetic properties of sixteen molecules. The convergence of NMR isotropic shielding constants (σ) and shielding anisotropies ($\Delta\sigma$) with respect to basis set using the gauge-including atomic orbital (GIAO) method is examined. For each magnetic property, the effects of basis set enlargements and correlation corrections were examined in this work. Comparison with theoretical and experimental values reported in the literature is done.

Results and Discussion

All calculations were carried out with the Gaussian 03 code and with the experimental geometries.

GIAO-HF and -MP2 absolute shielding constants calculated with the double, triple and quadruple zeta valence quality plus polarization functions (XZP, X=D, T, Q, respectively) basis sets^{1,2} for two molecules studied in this work are shown in Table I, along with the experimental data³ and some selected values from other calculations⁴.

A comparison of the GIAO-HF isotropic shieldings calculated with the various basis sets shows that at least a TZP is required for a reliable theoretical determination of this property. An interesting observation is that all our results converge monotonically with increasing basis set quality, and we believe that our largest basis set (QZP) approach

the HF limit for the most of the molecules studied. The observed large errors for CO and N₂ are not surprising, because the importance of electron

correlation for a correct description of both molecules and in particular CO is well known. Inclusion of electron correlation via GIAO-MP2 improves in all cases the agreement between theory and experiment. This indicates that the errors found with the HF/QZP model are mainly due to electron correlation. Although calculations with the TZP set yields overall quantitative correct results for σ and shows the significance of electron correlation, for some cases (CO and N₂) reliable results are only obtained with basis sets of at least QZP quality.

Anisotropies will not be discussed in detail here since the trends are similar to those observed for σ . However, the calculated values provide a set of 'benchmark' values for calibrating other basis sets for computing shielding constants.

Except for molecules where correlation effects are very high, such as CO and N₂, the MP2/QZP shielding constants are in good agreement with the experiment data.

Conclusions

In this work, we have presented a detailed investigation of basis sets effects in the calculations of NMR shielding constants using GIAO-HF and -MP2 methods. Comparison with available experimental NMR data demonstrates that GIAO-MP2/QZP model is an efficient tool for the accurate determination of σ and $\Delta\sigma$ in cases with no large correlation correction. For these molecule species, we believe to be achieved results close to the HF limit. For molecules like CO and N₂, it is necessary to use higher level of theory [e.g., CCSD(T)] to obtain results closer to experimental data.

Acknowledgements

CNPq, CAPES

¹Canal Neto, A.; Muniz, E. P.; Centoducatte, R. and Jorge, F. E. *J. Mol. Structure (Theochem)* **2005**, 718, 219.

²Barbieri, P. L.; Fantin, P. A. and Jorge, F. E. *Mol. Phys* **2006**, 104, 2945.

³Raynes, W. T.; Fowler, P. W.; Lazzarotti, P.; Zanasi, R. and Grayson, M. *Mol. Phys.* **1988**, 64, 143.

⁴Gauss, J. and Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2574.

Table I. Calculated and experimental isotropic shielding constants (in ppm).

Molecu	Nucleus	HF/DZP	HF/TZP	HF/QZP	MP2/DZ	MP2/TZP	MP2/QZP	CCSD(T)	Expt. ³
CH ₄	¹³ C	203.5	195.5	195.3	208.8	201.9	201.3	198.9	198.4±0.9
	¹ H	31.6	31.8	31.6	31.5	31.6	31.3	31.6	30.61±0.024
N ₂	¹⁵ N	-94.8	-108.1	-112.9	-8.3	-35.6	-42.4	-58.1	-59.6±1.5

ESTUDO DAS REAÇÕES DE HIDRAZINA NA PRESENÇA DE HIDROGÊNIO. $N_2H_4 + H \rightarrow N_2H_3 + H_2$ E $N_2H_4 + H \rightarrow NH_3 + NH_2$.

Marina Pelegrini¹ (PQ)* (marina.pelegrini@ufff.edu.br), Orlando Roberto-Neto² (PQ), Francisco B. C. Machado³ (PQ)

¹ Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora – Juiz de Fora – MG.

² Divisão de Aerodinâmica e Hipersônica, Instituto de Estudos Avançados – São José dos Campos – SP.

³ Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos – SP.

Palavras Chave: constante de velocidade, IRC, ab initio

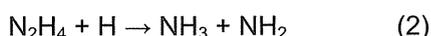
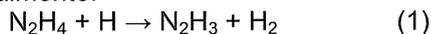
Introdução

Compostos de nitrogênio têm um papel crucial na química de combustão. Hidrazina e seus derivados formam um importante grupo de moléculas com aplicações em uma ampla variedade de processos químicos. Têm despertado interesse nas últimas décadas por seu alto poder energético, e têm sido utilizados como combustíveis de propulsores em *thrusters* em foguete e satélites¹.

A decomposição da hidrazina é prevista para ocorrer por dois caminhos de reação², através de dissociações sucessivas das ligações N–H, ou através da quebra da ligação N–N.

Estudos experimentais recentes reconhecem a necessidade de se conhecer com mais propriedade os caminhos e mecanismos de reação percorridos na sua decomposição.

O objetivo deste trabalho é o estudo termodinâmico e cinético das duas reações de iniciação de decomposição, e se faz necessário para que reações elementares subseqüentes sejam propostas e verificadas experimentalmente.



As reações (1) e (2) foram caracterizadas com relação aos pontos estacionários correspondentes aos reagentes, produtos e estados de transição.

Resultados e Discussão

As geometrias de todas as espécies envolvidas foram otimizadas utilizando-se o método MP2 e o conjunto de funções base cc-pVTZ. As energias totais e as propriedades foram extrapoladas com o método CCSD(T) e a extrapolação do conjunto de funções base segundo a expressão:

$$E(CBS) = \frac{(E(n) \times n^3) - (E(n-1) \times (n-1)^3)}{n^3 - (n-1)^3}$$

Utilizando-se os conjuntos de funções base cc-pVTZ e cc-pVQZ, onde $n = 4$.

Cálculos IRC foram realizados no nível MP2 a fim de correlacionar os estados de transição aos reagentes e produtos.

Propriedades cinéticas também foram estudadas, as constantes de velocidade foram calculadas empregando-se a Teoria do Estado

Transição, como implementado no código POLYRATE 9.3.

Estudos experimentais comprovam que quando se faz uso de deutério ao invés de hidrogênio, cerca de 95% da amônia obtida como produto é amônia “leve”. Esta constatação revela que a reação (1), onde ocorre a cisão da ligação N–H, deve ser de maior importância que a reação (2), onde ocorre a cisão da ligação N–N. Algumas propriedades para as reações (1) e (2) são resumidas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades termoquímicas e cinéticas das reações (1) e (2). Energias em kcal/mol, $k(T)$ é dado em molécula.cm⁻¹.s⁻¹.

	ΔE_0	$\Delta V_0^\#$	ΔG_{298}	$k(298)$
(1) $N_2H_4 + H \rightarrow N_2H_3 + H_2$				
A*	-15,9	11,8	-23,6	
B**	-21,8	6,4	-29,6	$6,4 \times 10^{-14}$
(2) $N_2H_4 + H \rightarrow NH_3 + NH_2$				
A	-37,3	17,7	-47,0	
B	-42,4	11,7	-52,0	$8,88 \times 10^{-18}$

*A – Método MP2/cc-pVTZ

**B – Extrapolação CCSD(T)/CBS

Conclusões

Ambas as reações estudadas ocorrem na presença de hidrogênio radical e produzem espécies radiculares, o que deve possibilitar maior sustentabilidade ao processo de decomposição global da molécula hidrazina, pois radicais são espécies reativas e facilitam a ocorrência dos passos subseqüentes.

Do ponto de vista cinético, a reação (1) tem maior probabilidade de ocorrer, visto que a barreira de ativação, $\Delta V_0^\#$, desta reação é menor. Por outro lado, a reação (2) é energeticamente favorecida, já que as propriedades relacionadas com a energética desta reação revelam que esta é mais exotérmica.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, CENAPAD-SP.

¹Ueda, S.; Kuroda, Y.; Miyajima H. and Kuwara, T. *J. Prop. Power* **1994**, 10, 646.

²Santos, J. B. O.; Valença, G. P.; Rodrigues J. A. J., *J. of Catal.*, **2002**, 210, 1.

LIGAND SITE PREFERENCE IN $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}]$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{CS}, \text{N}_2, \text{NCCH}_3, \text{NH}_3, \text{NF}_3, \eta^2\text{-C}_2\text{H}_4, \text{PH}_3, \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{P}(\text{OCH}_3)_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{PF}_3$).

Eluzir P. Chacon (PG), José Walkimar de M. Carneiro* (PQ), Maria D. Vargas (PQ)

Programa de Pós-graduação em Química Orgânica. Instituto de Química, UFF.

Departamento de Química Inorgânica. Instituto de Química, UFF.

Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-150, Niterói.

walk@uff.vm.br

Keywords: DFT, bonding interactions. EDA, CDA, iron carbonyls

Introduction

The Dewar-Chatt-Duncanson model is generally accepted to describe metal-ligand bond. According to this model, the bonding has contributions from two distinct interactions: σ donation from the ligand to the metal and π backdonation from the metal to the ligand. The equilibrium geometries, bonding dissociation energies and relative energies of axial and equatorial iron carbonyl complexes, $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}]$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{CS}, \text{N}_2, \text{NCCH}_3, \text{NH}_3, \text{NF}_3, \eta^2\text{-C}_2\text{H}_4, \text{PH}_3, \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{P}(\text{OCH}_3)_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{PF}_3$), Figure 1, were calculated with B3LYP/6-31+G(d) in order to investigate whether the ligand site preference correlates with σ -donor/ π -acceptor capabilities of these ligands. The bonding interactions were analysed with two methods: Charge Decomposition Analysis (CDA) and Energy Decomposition Analysis (EDA).

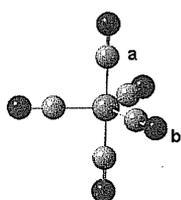


Figure 1: Substitution of a carbonyl ligand in the axial (a) or equatorial (b) positions.

Results and Discussions

Table 1 shows the bonding dissociation energies (BDE) and relative energies ($\Delta E = E_{\text{ax}} - E_{\text{eq}}$) of axial and equatorial iron carbonyl complexes, $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}]$. Our calculations reveal that for all complexes the first bond dissociation energy in the axial isomer is larger than in the equatorial one.

All ligands but $\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ and PF_3 prefer the axial position. The relative energies are shown in Table 1.

Both the EDA and the CDA decomposition analyse indicate that the metal-ligand interactions are strongly dependent on the distance. As a general trend donation is stronger when the ligands are in the axial position, while backdonation is stronger for ligands in the equatorial position. This trend is rationalized in terms of the HOMO and LUMO orbital energies of the $\text{Fe}(\text{CO})_4$ fragment (Figure 2).

$E_{\text{LUMO}} = -4,108 \text{ eV}$



$E_{\text{LUMO}} = -3,646 \text{ eV}$



$E_{\text{HOMO}} = -6,830 \text{ eV}$



$E_{\text{HOMO}} = -6,150 \text{ eV}$



Figure 2: LUMO's and HOMO's energies of the $\text{Fe}(\text{CO})_4$ fragment (axial and equatorial positions).

The following order for the $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{-L}$ interactions was found:

Axial position: $\text{CS} > \text{PMe}_3 > \text{CO} > \text{P}(\text{OMe})_3 > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 > \text{PF}_3 > \text{PH}_3 > \text{NH}_3 > \text{NCCH}_3 > \text{N}_2 > \text{NF}_3$.

Equatorial position: $\text{CS} > \eta^2\text{-C}_2\text{H}_4 > \text{CO} > \text{PMe}_3 > \text{P}(\text{OMe})_3 > \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 > \text{PF}_3 > \text{PH}_3 > \text{NH}_3 > \text{NCCH}_3 > \text{N}_2 > \text{NF}_3$.

Table 1: Absolute Energies (Hartrees), Relative Energies (kcal.mol^{-1}) and Bond Dissociation Energies (kcal.mol^{-1}) for the axial and equatorial isomers of $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}]$.

	Absolute Energy		ΔE^*	BDE**	
	axial	equat		axial	equat
CO	-1830,37221	-1830,37221	0,00	40,29	36,51
CS	-2153,29763	-2153,29717	0,29	57,88	53,73
N_2	-1826,55061	-1826,54918	0,90	19,41	14,80
NCCH_3	-1849,79795	-1849,79171	3,92	29,56	21,99
$\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4$	-	-1795,62994	-	-	37,40
NH_3	-1773,59907	-1773,58827	6,78	31,13	21,02
NF_3	-2071,11323	-2071,10938	2,42	13,81	8,09
PH_3	-2060,18419	-2060,18131	1,81	31,68	26,36
PMe_3	-2178,16598	-2178,15745	5,35	44,73	35,66
$\text{P}(\text{OMe})_3$	-2403,84406	-2403,84764	-2,25	36,46	34,74
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	-2753,37685	-2753,36968	4,50	38,91	30,67
PF_3	-2358,02853	-2358,03079	-1,42	31,98	29,56

* $\Delta E = E_{\text{ax}} - E_{\text{eq}}$; **corrected by ZPV.E.

Acknowledgments

PROPP-UFF, CNPq, FAPERJ.

THE ISOTOPIC ASYMMETRY EFFECTS ON THE (H₂)₂ DIMER*Leonardo G. Diniz¹ (PG), José Rachid Mohallem¹ (PQ)¹Laboratório de Átomos e Moléculas Especiais, Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas

* leodiniz@fisica.ufmg.br, rachid@fisica.ufmg.br

Palavras Chave: hydrogen dimer, adiabatic

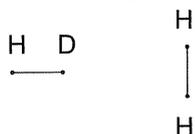
Arrangement	Dimerization energy (a. u)
(a) H-D ... H-D	-3.2793e-5
(b) H-D ... D-H	-3.3809e-5
(c) D-H ... H-D	-3.1801e-5

Introduction

The quantum mechanical study of the van der Waals (vdW) interaction between neutral molecules is always made within the Born-Oppenheimer approximation (BOA). When we go beyond the BOA, but still in an adiabatic approximation, some small new effects come out. For example, an isotopic dipole moment appears in HD molecule (D = deuterium). At low temperatures, the energies and geometries of (H₂)₂ become relevant, so that it is important to study theoretically these effects. In this work we investigate the isotopic effects on the equilibrium configurations of the (HD)₂ dimers and on their intermolecular interactions.

Results and Discussion

We use previously reported adiabatic methodology and computational program [1], selecting the aug-cc-pVQZ basis set at the MP2 level. Isotopic substitution does not change the dimer equilibrium geometries. The presence of a D in the center region is energetically favorably. The most stable isotopic configuration, between all possible, is the T one for H₂HD. Other configurations will be displayed in the poster.

Figure 1. H₂HD - T configuration.

The isotopic effects are stressed in the linear configuration of (HD)₂. We have two arrangements with anti parallel isotopic dipoles, (b) and (c), and one with parallel dipoles, (a).

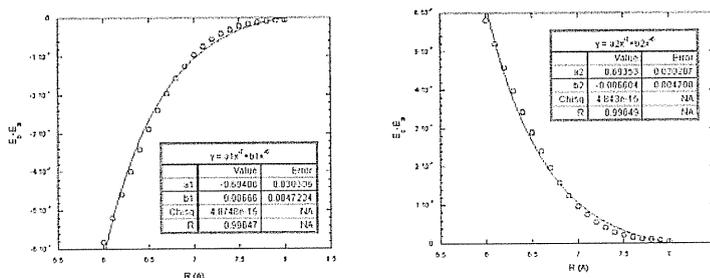
Table 1. Dimerization energy.

The potential energy curves show three levels, with (b) being the intermediate level. There is no dipole alignment, so that this feature can not be explained in terms of classical dipole-dipole interaction. We propose that the isotopic asymmetry appears as a perturbation ζ to the molecular polarizability. If for (a) we have a polarizability α , we attribute a polarizability $\alpha+\zeta$ for (c) and $\alpha-\zeta$ for (b). Neglecting terms of order ζ^2 :

$$E_b(R) - E_a(R) = \frac{A(-2r\alpha^2 + 4r\alpha\zeta)}{R^7} + \frac{A(2\alpha\zeta)}{R^6}$$

$$E_c(R) - E_a(R) = \frac{A(+2r\alpha^2 + 4r\alpha\zeta)}{R^7} - \frac{A(2\alpha\zeta)}{R^6}$$

where R is the separation between the monomer geometric centers and A an constant. We adjust the energy differences curves with $y = ax^{-7} + bx^{-6}$. Our model then predicts $a_1 = -a_2$ and $b_1 = -b_2$, in agreement with the parameters of the adjustment (see figures below).

Figure 2. ($E_b - E_a$) versus R and ($E_c - E_a$) versus R.

Conclusions

We show that isotopic symmetry breaking, besides creating electric dipole moments, can change the polarizability of the molecules. Despite being small, this effect is three orders of magnitude larger than the dipole-dipole interaction, and can affect the properties of isotopically rich hydrogen mixtures.

Acknowledgments

Supported by Fapemig and CNPq.

¹ Gonçalves, C. P. and Mohallem, J. R., *Journal of Computational Chemistry*, 25 (2004) 1736.

A IMPORTÂNCIA ATMOSFÉRICA DA REAÇÃO ENTRE $\cdot\text{SH}$ E N_2O

Stella Maris Resende (PQ)

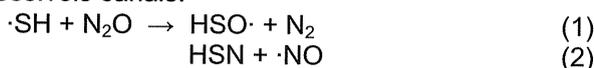
stella@ufsj.edu.br

Departamento de Ciências Naturais, Universidade Federal de São João del Rei, 36301-160, São João del Rei, MG, Brasil.

Palavras Chave: *ab initio*, cinética, mecanismo, química atmosférica, compostos de enxofre.

Introdução

O sulfeto de hidrogênio é uma das mais importantes fontes naturais de enxofre atmosférico. Ele é removido da troposfera por reações com espécies atmosféricas reativas, produzindo o radical $\cdot\text{SH}$. Várias possibilidades de reação para a decomposição atmosférica deste radical já foram investigadas¹, o que permitiu a determinação dos reagentes mais importantes. Entretanto, a contribuição do N_2O ainda não está definida. Em um trabalho experimental sobre a reação entre SH e N_2O , Ravichandran et. al.² reportaram um valor de $(1.3 \pm 1.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para a constante de velocidade a 298 K. No entanto, utilizando duas outras técnicas experimentais, Herndon et. al. concluíram que a constante de velocidade não poderia ser maior que $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Considerando a grande concentração atmosférica do N_2O e sua importância no contexto climático, a determinação precisa da velocidade desta reação é de grande importância. Neste trabalho, nós investigamos o mecanismo e a cinética de dois possíveis canais:



Cálculos

As otimizações dos pontos estacionários foram conduzidas em nível UMP2/cc-pV(T+d)Z. Cálculos adicionais de energia no ponto foram realizados nos níveis UMP2/cc-pV(D+d)Z e UMP2/cc-pV(Q+d)Z, para se alcançar o limite do conjunto de funções de base através da aproximação CBS (*Complete Basis Set*). Um melhor tratamento da correlação eletrônica foi conseguido através de um cálculo CCSD(T)/cc-pV(T+d)Z e da aproximação da aditividade. Os valores termodinâmicos foram calculados a 298 K e 1 atm.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 são apresentados os valores obtidos para a energia de ativação e de reação dos dois caminhos de reação investigados, nos vários níveis de cálculo realizados. Os dois estados de transição encontrados estão representados na Figura 1.

Tabela 1. Valores de energia eletrônica e de energia de Gibbs (em kcal mol⁻¹) para os dois caminhos de reação estudados.

Nível de Cálculo	PMP2/ cc-pV(T+d)Z	PMP2/ CBS	CCSD(T)/ CBS	ΔG
Canal 1				
Ativação	42,20	39,82	32,17	40,46
Reação	-48,86	-51,41	-57,12	-58,96
Canal 2				
Ativação	27,85	25,01	20,38	30,00
Reação	61,85	58,84	47,65	43,34

Dos valores calculados para ΔG , podemos observar que o canal 1, que leva aos produtos HSO e N_2 , é muito favorável termodinamicamente. Entretanto, ele tem uma energia de ativação muito alta, levando a uma constante de velocidade de $5,6 \times 10^{-37} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Já o canal 2 tem uma energia de ativação um pouco menor, mas este canal é desfavorável termodinamicamente, e a formação dos produtos HSN e $\cdot\text{NO}$ não será verificada.

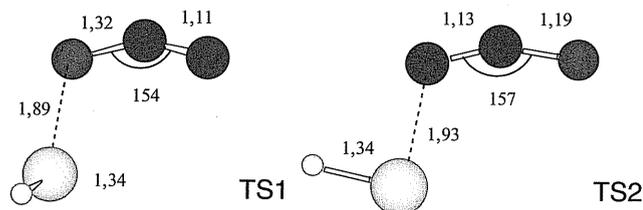


Figura 1. Estados de transição obtidos para os dois caminhos de reação investigados.

Conclusões

Nossos resultados mostram que os dois caminhos de reação investigados serão lentos, o que está em acordo com o trabalho de Herndon et. al. Desta forma, consideramos que esta reação não ocorrerá em quantidade significativa na atmosfera.

Agradecimentos

À FAPEMIG.

¹ Resende, S. M. *J. Atmos. Chem.* **2007**, *56*, 21.

² Ravichandran, K.; Williams, R.; Fletcher, T. R. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 375.

³ Herndon, S. C.; Froyd, K. D.; Lovejoy, E. R.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6778.

A THEORETICAL STUDY ON ELECTRON COLLISION WITH CH_x RADICALS

Gabriel L. C. de Souza^{1*} (PG), Elisangela A. y Castro² (PG) and Lee Mu-Tao¹ (PQ).
gabrielquim02@yahoo.com.br.

¹ Departamento de Química, UFSCar, 13565-905 São Carlos, SP, Brasil

² Departamento de Física, UFSCar, 13565-905 São Carlos, SP, Brasil

Palavras Chave: Electron scattering, absorption potential.

Introduction

Electron-molecule collisions play an important role in a number of physical and chemical processes. In particular, interest on electron collisions with small free radicals hydrocarbon molecules such as CH_x, {x=1,2,3} has been a subject of increasing interest, both theoretically and experimentally in the past few years. These radicals can be produced via dissociation of methane either by photon- or electron-impact. The methane is used in the diamond production by chemical vapor deposition. Also, the methane is one of the main pollutant gases of the earth atmosphere, contributing to the greenhouse effect. The experimental measure of cross sections of electron collisions with these highly reactive radicals is very difficult and, therefore, the theoretical study becomes an important way to obtain this physical parameter.

In this work, we present a theoretical study on electron scattering by CH_x, {x=1,2,3,4}, molecule in a wide energy range (15-1000)-eV. The present study made use of a complex optical potential composed of static-exchange, correlation-polarization, and absorption contributions to represent the interaction dynamics. The iterative Schwinger variational method (SVIM)¹ combined with the distorted-wave approximation (DWA)² was used to solve the scattering equations. The static-exchange part of the interaction potential was derived exactly from the target wavefunction. A parameter-free model suggested by Padial and Norcross³ was used to generate the correlation-polarization potential, whereas an improved version of the quasi-free scattering model (IQFSM) proposed by our group⁴, was used to account for the absorption contributions.

Results

Figs. 1(a) and (b) show our calculated TACS and TCS, respectively, using both the QFSM in the (15-1000)-eV energy range, along with the experimental results available in the literature. The calculated TACS using the original model absorption potential (QFSM3)⁵ as well as the theoretical results for TICS, calculated using the binary-encounter Bethe (BEB) model⁶, are also shown for comparison.

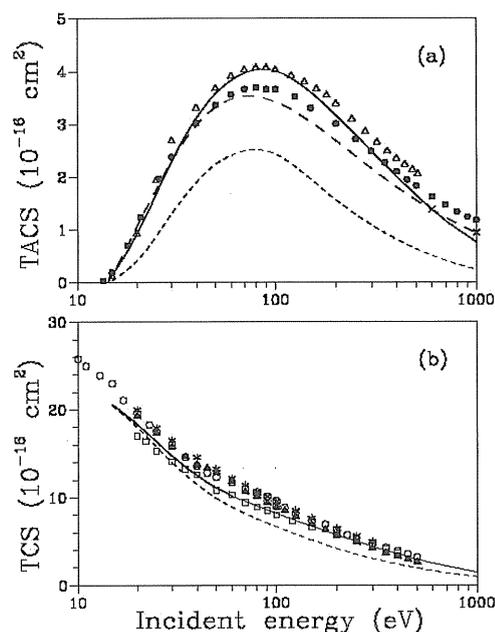


Figure 1. (a) TACS and (b) TCS for elastic e⁻-CH₄ scattering. Solid line, present results using the IQFSM; short-dashed line, present results using the QFSM3; dashed line, theoretical TICS⁶; full circles, experimental⁷; open triangles, experimental TICS⁸; open circles, experimental TCS⁹; open squares, experimental TCS¹⁰; asterisks, experimental TCS¹¹; full triangles, experimental TCS¹².

Conclusions

The TACS calculated using the QFSM3 are too small, particularly at high incident energies. On the other hand, our results obtained using the IQFSM agree better with experimental data.

Financial Support

We acknowledge the financial support from CNPq, CAPES and FAPESP.

¹ Lucchese R. R., Raseev G. e McKoy V. *Phys. Rev. A* **1982** 25, 2572.

² A. W. Fliflet and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **1980** 21, 697.

³ Padial N. T. and Norcross D. W. *Phys. Rev. A* **1984** 29, 1742.

⁴ M.-T. Lee, et al., *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom* **2007** 155, 14-20.

⁵ Staszewska G. et al., *Phys. Rev. A* **1984** 29, 3078.

⁶ Hwang W., Kim Y.-K., Rudd M. E., *J. Chem. Phys.* **1996** 104, 2956.

⁷ Rapp D., Englander-Golden, *J. Chem Phys.* **1965** 43, 1464.

⁸ Orient O. J., Srivastava S. K., *J. Phys. B* **1987** 20, 3923.

⁹ Zecca A. et al., *J. Phys. B* **1991** 24, 2747.

¹⁰ Nishimura H., Sakae T., *Jpn. J. Appl. Phys. Part I* **1999** 29, 1372.

¹¹ Kanik I., Trajmar S., Nickel J. C., *J. Geophys. Res.* **1993** 98, 7447.

¹² Sueoka O. and Mori S., *J. Phys. B* **1986** 19, 4035.

A LIGAÇÃO QUÍMICA DE 3-CENTROS-2-ELÉTRONS EM ÍONS CARBÔNIO.

André G. H. Barbosa¹(PQ), Felipe P. Fleming²(PQ), Pierre M. Esteves²(PQ)

andré@vm.uff.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ. ²Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ

Palavras Chave: cátion metônio, íons carbônio, cátions alila, cátion norbornila, Spin-Coupled.

Introdução

Carbocátions são intermediários reativos nos quais considera-se que o carbono esteja carregado positivamente. Carbocátions podem ser classificados em "íons carbênio" ou "íons carbônio". Nos íons carbênio o carbono positivamente carregado está cercado por três substituintes e seis elétrons de valência. Nos íons carbônio o carbono positivamente carregado está cercado por cinco substituintes e oito elétrons de valência. De modo a representar a estrutura química de íons carbônio, foi sugerida a idéia de que estes íons possuem uma ligação química não convencional de 3-centros-2-elétrons¹.

O nosso objetivo é construir modelos quanto-mecânicos para representar a estrutura química de vários carbocátions que apresentariam ligações de 3-centros-2-elétrons. Estes modelos são derivados da funções de onda Spin-Coupled mono- e multi-configuracionais². Dentre as propriedades relevantes desta função de onda podemos destacar:

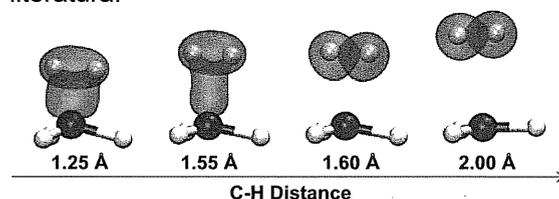
- é proporcional a função de onda exata
- é expressa através de orbitais unívocos, distintos e monocupados
- é variacional, extensiva em tamanho e consistente em tamanho

Neste trabalho apresentamos modelos para ligação química nos seguintes íons carbônio: metônio, 2-norbornila, 2-norborneno-7-ila, 2,5-norbornadieno-7-ila. Também apresentamos modelos para os seguintes carbênios: alila, 3-buteno-2-ila, 2-metil-2-buteno-2-ila, 3-penteno-2-ila.

Resultados e Discussão

O cátion metônio, CH_5^+ é uma molécula fluxional, para qual não se pode atribuir uma estrutura molecular definida. Para cada ponto estacionário na sua superfície de potencial existem 10 outros arranjos degenerados separados por barreiras menores que as energias de ponto zero associadas. A partir da função de onda Spin-Coupled para os 8 elétrons de valência desta molécula construímos modelos para a ligação química em todos os pontos estacionários da superfície de potencial do cátion metônio. Fomos capazes de correlacionar diretamente os modelos obtidos não só com as rotas possíveis de interconversão entre os pontos estacionários como também com o comportamento

químico da espécie³. A ligação química no cátion metônio é descrita como uma interação covalente entre o radical metila e o cátion H_2^+ . Na dissociação do CH_5^+ esta ligação é transferida para o hidrogênio molecular, em acordo com dados experimentais da literatura.



Para os carbênios alílicos (alila, 3-buteno-2-ila, 2-metil-2-buteno-2-ila, 3-penteno-2-ila) cálculos Spin-Coupled foram realizados para os elétrons "pi". Para os cátions que apresentam plano de simetria bissectando o sistema "pi" (alila e 3-penteno-2-ila) foi necessário o uso de uma função Spin-Coupled Multiconfiguracional definida pela superposição de dois estados. As funções de onda obtidas puderam ser diretamente associadas à reatividade de sistemas alílicos⁴.

Para todos os carbônios cíclicos aqui abordados (2-norbornila, 2-norborneno-7-ila, 2,5-norbornadieno-7-ila) foi necessário o uso de uma função Spin-Coupled Multiconfiguracional definida pela superposição de dois estados⁵.

Conclusões

Foi possível construir modelos quanto-mecânicos para ligação de 3-centros-2-elétrons para todos os sistemas considerados. A função de onda Spin-Coupled Multiconfiguracional só foi necessária para sistemas que possuíam plano de simetria bissectando a ligação de 3-centros-2-elétrons.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ

¹ Esteves, P. M.; Fleming, F. P.; Barbosa, A. G. H. Symposium Series No. 965: Recent Developments in Carbocation and Onium Ion Chemistry, K Laali Ed., American Chemical Society, 2007

² (a) Gerratt, J. *Adv. At. Mol. Phys.* **1971**, *7*, 141. (b) Cooper, D. L.; Gerratt, J.; Raimondi, M. *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *69*, 399.

³ (a) Fleming, F. P.; Barbosa, A. G. H.; Esteves, P. M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11903. (b) Hinkle, C. E.; McCoy, A. B.; Huang, X. C.; Bowman, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2033. (c) Fleming, F. P.; Barbosa, A. G. H.; Esteves, P. M. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2971.

⁴ Barbosa, A. G. H.; Fleming, F. P.; Esteves, P. M. a ser publicado

⁵ Esteves, P. M.; Fleming, F. P.; Barbosa, A. G. H. a ser publicado

SOLVATAÇÃO DE 5-FLUOROURACIL EM CO₂ SUPERCRÍTICO POR DINÂMICA MOLECULAR

Ana Carolina Furlan*¹(PG), Frank Wilson Fávero¹(PG), Munir Salomão Skaf¹(PQ)

Instituto de Química - Departamento de Físico-Química – Universidade Estadual de Campinas

Palavras Chave: CO₂ Supercrítico, Dinâmica Molecular

Introdução

Os fluidos supercríticos são uma alternativa para o uso de solventes orgânicos convencionais em diversos processos de separação e purificação na indústria, principalmente na farmacêutica e alimentícia. O fluido supercrítico mais utilizado é o CO₂, pois apresenta inúmeras características atrativas como baixo custo, ponto crítico facilmente acessível ($t_c=31,1^\circ\text{C}$ e $P_c=73,8\text{bar}$), não inflamável etc.

A 5-fluorouracil é um componente de regimes quimioterápicos para muitos tumores sólidos e é utilizada principalmente para tratamento de câncer de reto cujo processo atual de produção envolve várias etapas de purificação que ainda utilizam solventes orgânicos.

Neste trabalho apresentamos algumas características do processo de solvatação da 5-fluorouracil em CO₂ supercrítico puro e na presença de etanol como co-solvente. O estudo foi realizado a temperatura de 308K e densidade de $0.25\rho_c$ ($\rho_c = 0,468\text{g/cm}^3$) o sistema era composto por 5%etanol/95%CO₂.

Resultados e Discussão

Uma limitação no uso de CO₂ supercrítico como solvente é não polaridade da molécula que diminui o rendimento do processo quando o composto de interesse é uma substância polar. Para aumentar a polaridade do meio e melhorar a separação destes compostos podemos adicionar um co-solvente (etanol).

As propriedades de estruturais foram analisadas através da função de distribuição de pares (g_{ss}) e de mapas de densidade relativas os quais

comprovaram a formação de "clustering" no arranjo estrutural das moléculas de solvente ao redor do soluto. E mostraram que o efeito "clustering" é intensificado na presença de etanol devido às interações mais atrativas entre as moléculas de etanol e de 5-fluorouracil. Os mapas de densidade relativa mostraram que as moléculas de etanol substituem as moléculas de CO₂ em regiões mais próximas ao soluto.

Cálculos de tempos de relaxação foram feitos através da função de correlação reorientacional e o coeficiente de difusão foi determinado pelo desvio médio quadrático.

Os resultados de tempo de relaxação e de coeficiente de difusão demonstraram que a dinâmica do processo de solvatação é mais lenta na presença de etanol. Isso ocorre devido a interações de hidrogênio estabelecidas entre o 5-fluorouracil e o etanol. Essas interações dificultam o movimento da molécula de 5-fluorouracil no meio.

Conclusões

Neste estudo foi possível observar alterações significativas tanto nas propriedades estruturais como dinâmicas do processo de solvatação de 5-fluorouracil em CO₂ supercrítico causado pela adição de etanol como co-solvente.

Agradecimentos

CNPq e FAPESP

Pastel, N.: Biswas, R.; Maroncelli, M. *J.Phys. Chem.* 2002, 106, 7096.

Suleiman, D. ; Esteves, L. A.; Garcia, J. E. e Mojica, C. *J. Chem. Eng.Data.*2005, 50, 1234.

O QUE É HIPERCONJUGAÇÃO? O CASO DE HIDROCARBONETOS.

André G. H. Barbosa^{*1}(PQ), Felipe P. Fleming²(PQ), Marco A. C. Nascimento²(PQ)

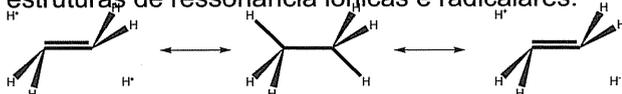
andré@vm.uff.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ. ²Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ

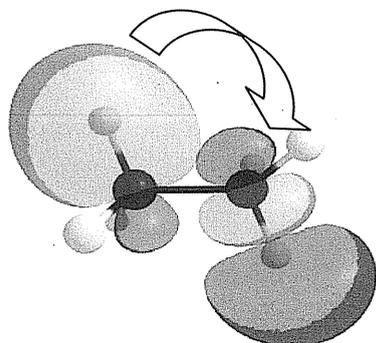
Palavras Chave: hiperconjugação, orbitais naturais, deslocalização eletrônica

Introdução

O conceito de hiperconjugação é utilizado por vários químicos com o propósito de racionalizar propriedades químicas e estruturais de diversas moléculas. Como não é possível uma medida experimental direta deste efeito, a sua presença é inferida a partir de uma interpretação particular (dentre várias possíveis) de dados existentes. Com o objetivo de verificar se hiperconjugação é causa dos efeitos geométricos que lhe são atribuídos é necessária a utilização de um procedimento direto e não ambíguo de avaliação teórica. Em uma pesquisa histórica abrangente podem-se encontrar as duas definições originais para hiperconjugação. Em termos de Teoria da Ligação pela Valência (VB Clássico) a hiperconjugação na molécula de etano seria calculada como a diferença entre a energia associada a estrutura covalente e a energia associada a superposição da estrutura covalente com as estruturas de ressonância iônicas e radicalares.



Sob o ponto de vista da Teoria de Orbitais Moleculares (MO) o efeito de hiperconjugação seria calculado comparando-se a energia de duas funções de onda. A função de onda de referência seria expressa com orbitais localizados entre pares de átomos próximos de modo a emular a estrutura de Lewis para a molécula. Os orbitais localizados em uma dada região do espaço associada a uma dada ligação química devem conter 2 e somente 2 elétrons. Na função de onda hiperconjugada permite-se a transferência de pares de elétrons entre orbitais associados a ligações químicas distintas.



Note que em termos de Teoria MO a hiperconjugação se efetiva a partir da doação de um par de elétrons de um orbital "ligante" para um "antiligante" associado à outra ligação. Neste trabalho construímos hamiltonianos aproximados baseados diretamente na definição original de hiperconjugação em termos de Teoria MO que permitem avaliar diretamente este efeito em moléculas neutras representativas.

Resultados e Discussão

Traduzindo-se literalmente a definição MO de hiperconjugação definimos uma função de onda multiconfiguracional de referência onde a cada ligação química é associado um par de orbitais ortogonais, um "ligante" e outro "antiligante" otimizados. A ocupação destes orbitais é decidida variacionalmente. O par de elétrons que ocupa o par de orbitais apresenta acoplamento de spin arbitrário (singlete ou triplete), com a função de onda total sendo autofunção do operador S^2 . A função de onda "hiperconjugada" é aquela onde se permite que o par de orbitais associado a cada ligação possua ocupação arbitrária. Em outras palavras, é permitida a doação e recepção de pares de elétrons entre quaisquer ligações distintas. A diferença de energia e propriedades moleculares entre essas duas funções é relacionada a influência de efeitos de hiperconjugação.

Foram avaliados as geometrias moleculares, momentos de dipolo e energias relativas das moléculas de etano, propeno, metilacetileno e tolueno utilizando-se as funções descritas acima. Verificou-se que efeitos de hiperconjugação mostraram-se irrelevantes para determinação de parâmetros geométricos, energéticos e eletrônicos das moléculas consideradas.

Conclusões

O conceito de hiperconjugação é desnecessário para o entendimento de qualquer propriedade química ou estrutural de hidrocarbonetos neutros de camada fechada.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ

¹ Barbosa, A. G. H.; Fleming, F. P.; Nascimento M. A. C. submetido para publicação

SEPARAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO PELA INTERAÇÃO COM SURFACTANTES: UM ESTUDO POR DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA

Elton J. F. Carvalho*¹ (IC), Maria Cristina dos Santos¹ (PQ)

e-mail: eltonfc@gmail.com

¹Instituto de Física - Universidade de São Paulo

Palavras Chave: nanotubos de carbono, separação por diâmetro, surfactante, dinâmica molecular clássica.

Introdução

Nanotubos de carbono são materiais que apresentam propriedades incomuns, entre as quais a estrutura eletrônica dependente da geometria. Usualmente os nanotubos são classificados por dois índices (n,m) que definem a sua geometria (quiralidade e diâmetro). Esses índices identificam também o comportamento elétrico dos nanotubos: eles são semicondutores a menos que a diferença (n-m) seja zero ou um múltiplo de 3, quando apresentam a estrutura eletrônica de um metal. A separação de nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) por geometria é um tópico de grande relevância para a efetiva aplicação desses materiais em tecnologia.

Hersam e colaboradores¹ demonstraram um eficiente método de separação de SWNTs através de surfactação e ultracentrifugação, capaz de separar nanotubos pelo diâmetro. Aplicado em cascata, esse método permite obter amostras altamente purificadas de uma dada geometria (n,m). Entretanto, como foi observado por Rinzler², são encontrados SWNT em regiões de densidades incompatíveis com a que seria esperada com base na relação entre a massa e o diâmetro de um nanotubo.

Neste trabalho, investigamos as interações entre SWNTs de diferentes geometrias e o colato de sódio (SC), um dos surfactantes utilizados por Hersam. Utilizamos o campo de força clássico CVFF 950³ combinado com o método de dinâmica molecular no ensemble canônico (NVT), conforme implementado no pacote computacional Cerius2⁴. A simulação utilizou condições periódicas de contorno e temperatura de 300 K. Moléculas de água foram acrescentadas na caixa de simulação em número suficiente para reproduzir valores experimentais de densidades das dispersões de nanotubos em solução de SC.

Resultados e Discussão

Inicialmente, calculamos as energias de ligação entre SWNTs de diversas quiralidades e SC em duas situações: uma externa, que resultou em geometria do SC paralela ao eixo do tubo e outra com uma molécula do surfactante no interior do tubo. Os resultados mostraram que nanotubos com diâmetros menores que 10 Å apresentaram a configuração interna menos estável, mas nos tubos

maiores, a configuração interna é bastante favorecida, como ilustram os dados da Tabela 1.

Tabela 1. Energias de ligação de nanotubos (n,m) com o colato de sódio nas configurações externa e interna.

Nanotubo	Diâmetro(Å)	Energia de ligação (kcal/mol)	
		Externa	Interna
(7,7)	9.49	-16.87	236.00
(8,7)	10.17	-36.78	-90.18
(9,9)	12.20	-39.28	-113.88
(14,0)	10.96	-31.88	-149.98

Motivados por esse resultado, realizamos simulações de dinâmica molecular com o sistema nanotubo-surfactante imerso em água, procurando reproduzir as densidades experimentais de nanotubos, água e surfactante. Esses resultados mostram que as moléculas de surfactante podem ser "sugadas" para o interior de nanotubos de diâmetro apropriado, o que aumenta sua densidade e permite que nanotubos maiores sejam encontrados em regiões de densidade maior.

Conclusões

Estudamos a interação de SWNTs e o SC através de mecânica molecular e dinâmica molecular. Os resultados mostraram que moléculas de SC têm maior afinidade por nanotubos de diâmetro superior a cerca de 10 Å se estiverem em seu interior em vez de aderidas à superfície e, em soluções aquosas podem ser "sugadas" para seu interior. A entrada de surfactante no tubo é uma razão plausível para se obter nanotubos maiores em regiões de densidade maior.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

¹Arnold, M. S., Green, A. A., Hulvat, J. F., Stupp, S. I. & Hersam, M.C. *Nature Nanotech.* 2006 1, 60.

²Andrew G. Rinzler *Nature Nanotech.* 2006 1, 17.

³A. T. Hagler, E. Huler & S. Lifson. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974 96, 5319, P. Dauber-Osguthorpe, V. A. Roberts, D. J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest & A. T. Hagler. *Proteins: Structure, Function and Genetics*, 1988 4, 31, e referências ali citadas

⁴Cerius2 Versão 4.10, *Accelrys Inc.*: 9685 Scranton Rd., San Diego, CA 92121, U.S.A., <http://www.accelrys.com>.

SOLVATION OF F⁻ IN BENZENE: A COMBINED QM/MD/PCM CALCULATION USING THE AMOEBA POLARIZABLE FORCE-FIELD FOR GENERATING TRAJECTORIES.

Josefredo R. Pliego Jr.(PQ)* josef@netuno.qui.ufmg.br

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

Palavras Chave: *molecular dynamics, ab initio.*

Introduction

Ionic chemical processes in apolar solvents play a very important role in industrial chemistry through the phase-transfer catalysis technology. In order to modeling these processes, it is very important to have available methods for calculating solvation free energy of ions. In past few years, it has become evident that liquid simulation using unpolarizable force-fields are unreliable for describing solvation of ions in apolar media. On the other hand, dielectric continuum solvation based methods are not parameterized for these solvents due to unavailability of experimental data. Therefore, it is of outmost importance to establish a solvation free energy scale of single ions in apolar media. The aim of this study is to provide a first step on this direction. The chosen system is the interaction of the fluoride ion with 32 benzene molecules in a cubic box. We have combined molecular dynamics calculation for generating classical trajectories with quantum mechanical calculations of selected structures in order to determine reliable interaction energies.

Results and Discussion

In the first step, we have studied a cluster of the fluoride ion with 4 benzene molecules in order to determine the reliability of OPLS-AA unpolarizable and the AMOEBA polarizable force-field for geometry and energy. In addition, we have also tested different levels of quantum mechanical calculations. Figure 1 present the structure optimized at HF/6-31(+)-G(d) level. The AMOEBA force-field predicts a good geometry, while the OPLS-AA predicts a very poor geometry. Table 1 presents the interaction energy of the fluoride ion with the cluster. We can notice that no force-field is reliable while all the quantum mechanical methods predict close energies. More important, the inexpensive semi-empirical PM3 method also seems very reliable (HF obtained geometry). Based on these results, we have decided to use the AMOEBA force-field for generating the trajectories and the PM3 method for calculating the interaction energy in a cubic box of fluoride with 32 benzene molecules. The trajectory calculations were done with the Tinker program, while the quantum calculations were done with the PC-Gamess program. Following the equilibration step, we have run 200 ps simulation and taken the configurations each 10 ps for quantum calculations. The NPT ensemble was used, with the conditions of 1 atm and 300 K.

Figure 1. HF/6-31(+)-G(d) optimized geometry of F⁻(C₆H₆)₄ cluster.

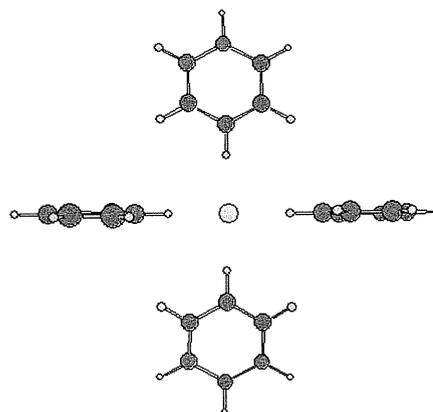


Table I. Interaction energy of fluoride ion with the (C₆H₆)₄ cluster.

OPLSAA	AMOEBA	PM3	X3LYP	MP2
-13.6	-50.4	-36.3	-36.0	-35.0

* X3LYP and MP2 calculations using the 6-31(+)-G(d) basis set

It was utilized two point thermodynamics integration approximation in order to calculate the solvation free energy from the average PM3 interaction energies, and including a long-range correction through PCM method. Our calculations have predicted that $\Delta G_{\text{solv}} \sim -43$ kcal/mol. This value is smaller than that obtained with the default PCM calculation in Gaussian03, -52.3 kcal/mol, indicating that computations of ΔG_{solv} in apolar media using the present parameterizations of continuum solvation models are unreliable.

Conclusion

Combined quantum mechanical and classical molecular dynamics with the AMOEBA polarizable force-field calculations has provided the first reliable evaluation of the absolute solvation free energy of fluoride ion in benzene.

Acknowledgment

The author thanks the CNPq for the support

POTENTIAL OF MEAN FORCE SURFACE FOR F⁻ REACTION WITH *p*-CHLOROBENZONITRILE IN DMSO: THE ROLE OF ION PAIRING AND HYDRATION

Josefredo R. Pliego Jr.(PQ)*, Dorila Piló-Veloso (PQ), josef@netuno.qui.ufmg.br

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

Palavras Chave: *ab initio*, chemical reaction, solvation

Introduction

Reliable modeling of chemical reactions in liquid phase is one of the most important goals of computational chemistry. In the past years, ionic process in organic solvents like DMSO has been successfully studied through the continuum solvation model PCM with an adequate and validated parameterization¹. In these studies, the ion is a free species in solution. However, some ionic systems can present the ion pairing phenomena, and water molecules present in the organic phase can form clusters with these ions. Therefore, these usually neglected events must be considered in order to provide a real picture of the system. One example where ion pairing and hydration is very important involves the fluoride ion in DMSO. In this work, we have investigated the S_NAr reaction of the fluoride ion with *p*-chlorobenzonitrile in DMSO solution, including ion pairing and hydration. The tetramethylammonium and tetrabutylammonium cations were considered the counter ions.

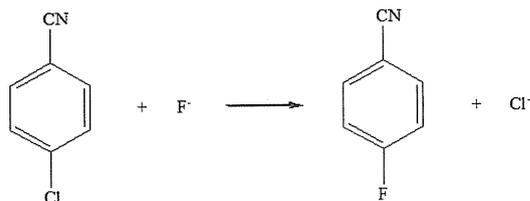


Figure 1. Studied reaction.

Results and Discussion

The reaction described in Figure 1 was investigated at *ab initio* and density functional theory levels. Because we have noticed that *the solvent has a very important effect on the transition state geometry*, we have investigated the potential of mean force surface for locating the transition state. The optimizations were done at PCM/HF/6-31(+)-G(d) and PCM/B3LYP/6-31(+)-G(d) levels, followed by single point calculations at MP2/6-311+G(2df,2p) and MP4/6-31(+)-G(d) levels. The calculations were done with Gamess and PC Gamess programs and the overall free energy profile is in Figure 2. For the free ion reaction, the calculated $\Delta G^\ddagger = 20.3$ kcal/mol. The association with the large NBu₄⁺ ion is small and increases the barrier by only 0.6 kcal/mol. When the smaller NMe₄⁺ cation is the counter ion, the

association is very strong and this species can be active in the transition state (see Figure 2). The corresponding barrier becomes 26.1 kcal/mol, indicating a very important reaction retarding effect of the counter ion.

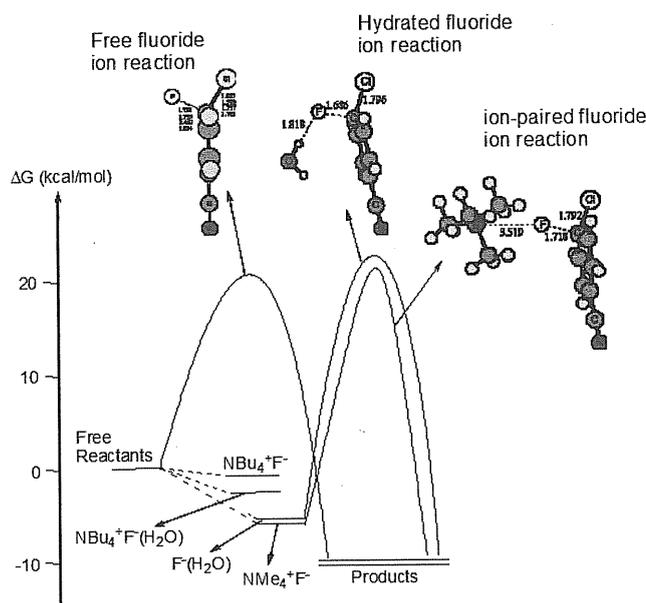


Figure 2. Free energy profile for NR₄⁺F⁻(H₂O)_n + *p*-chlorobenzonitrile reaction in DMSO.

Considering only one water molecule, there is a strong association with the fluoride ion, although in this case the reaction will proceed through dissociation followed by free fluoride ion reaction (see figure). However, because the important role of fluoride ion stabilization due to hydration, the barrier becomes 25.8 kcal/mol. Again, a strong retarding effect is predicted.

Conclusion

Ion pairing and hydration play a very important role in fluoride ion reaction in DMSO solution.

Acknowledgment

The authors thank the CNPq for the support

¹ Truhlar, D. G.; Pliego Jr., J. R. Transition State Theory and Chemical Reaction Dynamics in Solution, in *Continuum Solvation Models in Chemical Physics: From Theory to Applications*, Mennucci, B.; Cammi, R., editors; John Wiley: 2007.

ESTUDO DA ESTRUTURA DE SOLVATAÇÃO DAS CADEIAS LATERAIS DA PROTEÍNA VIRAL GAG P6 POR DINÂMICA MOLECULAR

Mirian Pedrosa^{1,*} (IC), Fernanda Marur Mazzé¹ (PG), Léo Degrève¹(PQ)

*mirianp@aluno.ffclrp.usp.br

¹Grupo de Simulação Molecular, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo 14040-901, Ribeirão Preto (SP), Brasil.

Palavras Chave: proteína viral Gag p6, dinâmica molecular, estrutura de solvatação, ligação de hidrogênio.

Introdução

A etapa de brotamento é crucial para o ciclo de vida do vírus HIV¹. A única proteína viral envolvida nesta etapa é a Gag p6, constituída por 52 resíduos. Esta proteína possui uma região bem conservada denominada L-domínio, constituída pelos resíduos PTAPP, que é essencial para o brotamento e a liberação das novas partículas virais da membrana plasmática. Uma vez que estrutura e função estão intimamente relacionadas nas proteínas, o objetivo deste trabalho é estudar, por simulação molecular, a estrutura de solvatação das cadeias laterais da proteína Gag p6 a fim de contribuir para um melhor entendimento da manutenção da estrutura da proteína Gag p6.

Resultados e Discussão

A simulação molecular² da proteína Gag p6 foi realizada com o pacote de simulação GROMACS 3.0 com o campo de força GROMOS96 no ensemble NpT. A estrutura inicial de Gag p6 foi obtida no banco de dados PDB³ (código 2C55). O intervalo de tempo de integração utilizado foi de 2,0fs e o tempo total de simulação de 6,5ns. A estrutura de solvatação das cadeias laterais de Gag p6 foi estudada a partir das funções de distribuição radial proteína-solvente $g_{A,H}(r)$ e $g_{A,O}(r)$, sendo *A* os átomos da cadeia lateral dos resíduos de Gag p6, *H* e *O* os átomos de hidrogênio e oxigênio das moléculas de água, respectivamente. Os resultados foram analisados agrupando-se os átomos iguais de um mesmo aminoácido localizados em diferentes regiões de Gag p6. As análises mostraram que os resíduos de arginina, aspartato, glutamina, glutamato, lisina, serina, treonina e tirosina foram os que apresentaram estrutura de solvatação bem definida ao redor dos átomos de suas cadeias laterais. Para a arginina, os átomos de hidrogênio (código GROMOS96: HE, HH11, HH12, HH21 e HH22) são os que apresentam uma estruturação das moléculas de água que os rodeiam mais bem definida pelo fato deste aminoácido ser carregado positivamente. O aspartato apresenta estrutura de solvatação melhor definida para os átomos de oxigênio (OD1 e OD2), o que já era esperado uma vez que possuem dois pares de elétrons

livres, além de serem negativamente carregados. Na glutamina, apenas o oxigênio (OE1) e os dois hidrogênios (HE21 e HE22) são capazes de atrair os dipolos positivo e negativo, respectivamente, das águas do sistema. No glutamato, da mesma forma que no aspartato, os átomos de oxigênio (OE1 e OE2) apresentam melhor estrutura de solvatação por apresentarem pares de elétrons livre e carga negativa. Na lisina, a estrutura de solvatação melhor definida ocorre para os átomos de hidrogênio (HZ1, HZ2 e HZ3), fato explicado porque além dos hidrogênios serem carente de elétrons, eles ainda possuem uma carga positiva na lisina. Os resíduos de serina, treonina e tirosina apresentam estrutura de solvatação apenas ao redor do oxigênio e do hidrogênio constituintes de suas cadeias laterais, fato explicado porque o grupo hidroxila, bastante polar, atrai fortemente as moléculas de água, fazendo ligação de hidrogênio entre o hidrogênio da cadeia lateral e o oxigênio das águas. Não foram observadas diferenças nas estruturas de solvatação considerando-se um mesmo aminoácido localizado em diferentes posições da proteína Gag p6, o que pode ser explicado pelo pequeno tamanho da proteína (52 resíduos) que não apresenta um centro hidrofóbico definido capaz de esconder algumas cadeias laterais do acesso ao solvente.

Conclusões

Os resíduos que possuem estrutura de solvatação definida são os de cadeia lateral carregada ou polar. Esta ordenação das moléculas de água ao redor destes átomos promove a manutenção da estrutura protéica e, portanto, o conhecimento dessas interações é de grande relevância para o entendimento do mecanismo de atuação da proteína Gag p6 na etapa de brotamento do HIV.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, Capes

¹ Mazzé, F.M.; Degrève, L. *Acta Virol.* **2006**, *50*, 75.

² Lindahl, E.; Hess, B.; van der Spoel, D. *J. Mol. Mod.* **2001**, *7*, 306.

³ <http://www.rcsb.org/pdb>

ESTUDO DAS ESTRUTURAS DE SOLVATAÇÃO DAS REGIÕES DE INTERAÇÃO ENTRE AS PROTEÍNAS TSG101-UBIQUITINA E TSG101-GAG P6.

Fernanda M. Mazzé* (PG), Léo Degreuve (PQ)

*femazze@usp.br

Grupo de Simulação Molecular, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo 14040-901, Ribeirão Preto (SP), Brasil.

Palavras Chave: estrutura de interação de proteínas, proteína Tsg101, proteína ubiquitina, proteína Gag p6, dinâmica molecular, estrutura de solvatação.

Introdução

A etapa final do ciclo de vida do HIV¹, etapa de brotamento, tem sido reconhecida por envolver não somente uma proteína viral (proteína Gag p6), mas também duas outras proteínas celulares (proteína Tsg101 e ubiquitina). Na ausência dessas proteínas celulares, as novas partículas virais ficam penduradas à membrana plasmática e o ciclo de vida do HIV não é, portanto, concluído. Deste modo, o conhecimento e o entendimento das estruturas de interação Tsg101-ubiquitina e Tsg101-Gag p6 são de grande importância na elucidação dos mecanismos envolvidos na etapa de brotamento do HIV.

Resultados e Discussão

Os sistemas Tsg101, ubiquitina, Gag p6, Tsg101-ubiquitina e Tsg101-Gag p6 foram simulados durante 10ns com o pacote de simulação GROMACS², no ensemble NpT. O campo de força utilizado foi o Gromos96. Uma das análises realizadas foi o estudo das estruturas de solvatação das proteínas nos diferentes sistemas de estudo a fim de detectar as diferentes hidratações encontradas nas proteínas isoladas e nas proteínas complexadas com outras proteínas. Os resultados obtidos foram analisados através de funções de distribuição radial proteína-solvente³.

Os resultados mostram que, considerando os sistemas contendo duas proteínas, as regiões de contato entre essas proteínas apresentam uma menor estruturação das moléculas de água ao redor dos átomos de hidrogênio e de oxigênio do esqueleto peptídico destas proteínas quando comparadas às estruturas de solvatação das proteínas isoladas. Este resultado mostra que, de maneira geral, os átomos do esqueleto peptídico das regiões de interação entre proteínas participam das ligações de hidrogênio intermolecular proteína-proteína, ou “escondem,-se” do solvente de modo a organizar um centro hidrofóbico evitando que as moléculas de água rompam as interações entre as proteínas. Considerando-se as estruturas de solvatação das cadeias laterais de uma mesma proteína nos

diferentes sistemas de estudo, observa-se que os resíduos carregados (arginina, aspartato, glutamato e lisina) não apresentam mudanças nas suas estruturas de solvatação, fato explicado porque esses aminoácidos são carregados. Já os resíduos que contêm um grupamento hidroxila na constituição de suas cadeias laterais (serina, treonina e tirosina), apresentam as maiores diferenças em relação as suas estruturas de solvatação. Os átomos dos resíduos 41Ser-HG, 93Ser-OG, 93Ser-HG, 79Thr-HG1, 92Thr-HG1 e 42Tyr-OH da proteína Tsg101 no sistema Tsg101-ubiquitina, os resíduos 67Thr-HG1, 68Tyr-HH, 82Tyr-Oh 2 82Tyr-HH da proteína Tsg101 no sistema Tsg101-Gag p6, o resíduo 66Thr-HG1 da proteína ubiquitina no sistema Tsg101-ubiquitina e o resíduo 8Thr-HG1 da proteína Gag p6 no sistema Tsg101-Gag p6 apresentam estruturas de solvatação mais bem definidas nestes sistemas quando comparados aos sistemas das proteínas isoladas. Estes resíduos fazem novas ligações de hidrogênio com as moléculas de água, o que contribui para a estabilização da estrutura do solvente ao redor do complexo protéico, e promove a manutenção da nova estrutura protéica quando a proteína encontra-se complexada.

Conclusões

As interações entre proteínas são estabilizadas, principalmente, via ligações de hidrogênio intramolecular proteína-proteína. Entretanto, a ordenação do solvente ao redor do complexo protéico favorece a manutenção desta nova estrutura protéica. O conhecimento das novas ligações de hidrogênio proteína-solvente são de grande relevância no entendimento da estabilização das estruturas de interação entre proteínas.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, Capes

¹ Mazzé, F.M.; Degreuve, L. *Acta Virol.* **2006**, *50*, 75.

² Lindahl, E.; Hess, B.; van der Spoel, D. *J. Mol. Mod.* **2001**, *7*, 306.

³ Degreuve, L.; Brancaloni, G.H.; Fuzo, C.A.; Lourenzoni, M.R.; Mazzé, F.M.; Namba, A.M.; Vieira, D.S. *Braz. J. Phys.* **2004**, *34*, 102.

CORRELAÇÃO NO MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO

Wagner Fernando Delfino Angelotti¹(PG)*, Rogério Custodio¹(PQ)

*angelotti@iqm.unicamp.br

¹ – Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970, Campinas, SP, Brasil.

Palavras Chave: Monte Carlo Quântico Variacional, Boys-Handy, Jastrow, Separação de Spins, Matriz Densidade.

Introdução

Uma das grandes vantagens para a utilização do método Monte Carlo Variacional (MCV) é a escolha da função de onda teste. Considerando a simplicidade de implementação do método, não se verificam dificuldades significativas em relação à complexidade da função de onda escolhida. Em geral, as funções de onda testadas na literatura são compostas por um determinante de Slater (ou uma combinação linear de determinantes) multiplicado por uma função de correlação explícita. Nestes casos, é comum a minimização da energia ou da variância da energia para otimizar os parâmetros variacionais da função de onda e tornar a estimativa das propriedades em estudo mais precisa.

Este trabalho visa avaliar algumas formas existentes de funções correlacionadas otimizadas através da minimização da variância e comparar os resultados obtidos nas simulações para dois sistemas simples com o Monte Carlo Variacional usando dois tipos de função de onda teste: a função de onda fatorada, também denominada de separação de spins (FOF), representada pelo produto de um ou mais determinante de Slater com spin diferentes, ou seja, $\Psi = \Psi_\alpha \Psi_\beta \Psi_{\text{corr}}$ e a matriz densidade (MD).

Resultados e Discussão

A otimização da função de onda foi feita apenas para os parâmetros da função correlacionada através do Monte Carlo Variacional, com função de onda fatorada, utilizando o método de minimização da variância. Os orbitais utilizados para a composição de determinantes de Slater foram provenientes de cálculos Hartree-Fock. Dois tipos de função correlacionada foram usadas: Boys-Handy e Padde-Jastrow. A otimização de Boys-Handy foi feita com 7 e 9 parâmetros e para Padde-Jastrow com 4 parâmetros eletrônicos e com 4 parâmetros eletrônicos e nucleares. Os cálculos Monte Carlo Variacional foram realizados para o átomo de Hélio (He) e para a molécula de He_2^{++} (geometria de equilíbrio de 1.3 u.a.) com 200 mil passos e taxa de aceitação em torno de 50%.

Tabela 1. Energia total (u.a.) com MCV para FOF e MD com funções de correlação de Boys-Handy e Padde-Jastrow.

Parâmetros	He		He_2^{++}	
	FOF	MD	FOF	MD
4e	-2,8887	-2,8876	-3,5581	-3,5566
4e-4n	-2,8787	-2,8838	-3,5400	-3,5525
BH-7	-2,8998	-2,9021	-3,5791	-3,5769
BH-9	-2,8985	-2,9002	-3,5744	-3,5636
HF	-2,861680			
“Exata”	-2,903724		-3,681454	

A Tabela 1 mostra que os resultados obtidos, tanto com FOF quanto com MD, recobrem uma razoável porção da correlação eletrônica para He e He_2^{++} e que as diferenças entre as duas metodologias são pequenas. Além disso, a inclusão de parâmetros nucleares no termo de Padde-Jastrow piora o resultado final da energia para FOF e MD, a mesma coisa acontecendo para o termo de Boys-Handy com 9 parâmetros quando comparado ao termo de 7 parâmetros. Esta piora dos resultados pode indicar que os termos nucleares quando adicionados a função de correlação de Jastrow e que a inclusão de dois parâmetros, que são responsáveis pela correlação elétron-elétron-núcleo, a mais na função de Boys-Handy são ineficazes e, talvez, desnecessários.

Conclusões

O teste com diferentes funções de correlação indica que existe dificuldade na otimização dos parâmetros para estas funções e que a adição de parâmetros produzem uma tendência à obtenção de resultados característicos de mínimos locais.

Agradecimentos

Fapesp e CNPq.

A TEORIA DA MATRIZ DENSIDADE E O MONTE CARLO QUÂNTICO DE DIFUSÃO

Wagner Fernando Delfino Angelotti¹(PG)*, Rogério Custodio¹(PQ)

*angelotti@iqm.unicamp.br

1 – Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970, Campinas, SP, Brasil.

Palavras Chave: Monte Carlo Quântico Difusão, Separação de Spins, Matriz Densidade.

Introdução

Os métodos de Monte Carlo Quântico (MCQ) são baseados no uso da técnica de integração de Monte Carlo associados ao algoritmo de Metropolis e têm produzido excelentes no cálculo de propriedades eletrônicas de átomos, moléculas e sólidos.

Apesar dos excelentes resultados, a função de onda aproximada (função teste) freqüentemente usada no MCQ apresenta deficiências formais tais como a indistinguibilidade eletrônica e a exigência de anti-simetria. Esta função de onda teste é composta pela multiplicação de um ou mais determinantes de Slater com spin alfa e outro determinante de Slater com spin beta, multiplicados ainda por uma função de correlação Ψ_{cor} , isto é, $\Psi_{\alpha}\Psi_{\beta}\Psi_{cor}$. Esta função é denominada separação de spins.

Com o intuito de minimizar estas deficiências apresenta-se neste trabalho uma maneira alternativa para função de onda teste: a matriz densidade representada pelo determinante de Slater completo. Esta alternativa é aplicada a um dos métodos MCQ mais usados: o MCQ de Difusão (MCQD). Alguns resultados são apresentados para demonstrar a equivalência ou não entre a função de onda usual da literatura e esta nova metodologia.

Resultados e Discussão

As principais equações que descrevem o MCQD são exatamente iguais àquelas descritas pela separação de spins, a não ser pela representação da função de onda.

A matriz densidade de ordem n é representada através da seguinte equação:

$$\Gamma^{(n)}(r_1', \dots, r_n'; r_1, \dots, r_n) = \Psi^*(r_1', \dots, r_n') \Psi(r_1, \dots, r_n). \quad (1)$$

Como o MCQ necessita de funções que não contenham dependência explícita dos spins para que seja possível a obtenção de dados reais, a matriz densidade é integrada nas coordenadas de spin, fazendo com que as propriedades de interesse sejam dependentes apenas das coordenadas espaciais. Como observação, quando funções Hartree-Fock são usadas, a matriz densidade de ordem n e as propriedades de interesse podem ser obtidas através da matriz densidade de Dirac-Fock de primeira ordem:

$$\rho(r_i, r_j) = \rho_{\alpha}(r_i, r_j) + \rho_{\beta}(r_i, r_j). \quad (2)$$

Os cálculos foram realizados para o estado fundamental e dois estados excitados do H_2 (geometria de equilíbrio de 1.4 u.a.) com 500 configurações, previamente extraídas de um cálculo Monte Carlo Variacional, 1×10^6 passos de Monte Carlo de Difusão e taxa de aceitação em torno de 95%. Nenhuma função de correlação foi usada. Abaixo segue a tabela 1 com os resultados MCQD para o sistema estudado.

Tabela 1. Energia total (u.a.) para o estado fundamental e certos estados excitados do H_2 .

Configuração	Estado	MCQD*	d-MCQD**	“Exato”
$1s^2$	Fund.	-1,17389	-1,17399	-1,17447
$1s^1 2s^1$	3S	-0,78363	-0,78349	-0,78300
$1s^1 2s^1$	1S	-0,74116	-0,72822	-0,75670

* MCQD usual; ** MCQD com matriz densidade.

Os resultados obtidos para os estados fundamental e tripleto com ambas as metodologias estão em boa concordância com aqueles considerados exatos, indicado equivalência entre as duas metodologias. Porém, o estado singleto tem pequenas diferenças, mas significativas, entre os métodos e entre os métodos e o resultado considerado exato. A diferença entre os métodos e o exato se dá, certamente, através da geometria incorreta para este estado (2.43 u.a.) e a diferença entre MCQD e d-MCQD porque, em geral, a separação de spins não representa o estado correto de spin.

Conclusões

Os resultados obtidos para os estados fundamental e tripleto excitado deste sistema indicam que a matriz densidade foi implementada com sucesso no MCQD, recobrando a indistinguibilidade eletrônica e a anti-simetria de Pauli. Existe alguma diferença entre as duas metodologias para o estado singleto, indicando que a descrição correta do estado de spin precisa ser melhor caracterizada.

Agradecimentos

Fapesp e CNPq.

SEÇÕES DE CHOQUE PARA O ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS DE C₃

Thiago Corrêa de Freitas* (PG), Márcio Henrique Franco Bettega (PQ)

Universidade Federal do Paraná
Departamento de Física
tcf03@fisica.ufpr.br

Palavras Chave: *espalhamento elástico, método multicanal de Schwinger, pseudopotenciais de norma conservada.*

Introdução

Recentemente houve um aumento considerável no interesse de processos de colisões de elétrons com moléculas. Isto deve-se principalmente ao fato de processos que envolvem essa interação passam cada vez mais a contribuir no entendimento e modelagem de muitos fenômenos envolvidos nas mais avançadas tecnologias atuais como : usos na indústria eletrônica principalmente em processos que envolvem plasmas na fabricação de circuitos eletrônicos, no tratamento de superfícies além de aplicações na agricultura e na medicina. Em particular a molécula de C₃ possui um papel importante na química de combustões, pois quando se aquece grafite até cerca de 3000K aproximadamente 70% do carbono está na forma desta molécula.

Além do aspecto prático, os estudos de espalhamento de elétrons apresentam grande interesse teórico devido à complexidade inerente à descrição do alvo e à realização dos cálculos de espalhamento.

Estando o C₃ envolvido nos processos citados, torna-se indispensável a compreensão da dinâmica destes, o conhecimento das seções de choque para o espalhamento de elétrons. A literatura sobre esta molécula é escassa, existindo apenas o trabalho teórico de Munjal¹ *et al.*, onde é apresentada a seção de choque para o intervalo de 1.0-10.0eV. O problema do espalhamento é por nós tratado dentro da aproximação estático-troca (SE) e estático-troca mais polarização (SEP) utilizando o Método Multicanal de Schwinger^{2,3} (SMC) implementado com pseudopotenciais (SMCPP)⁴ de norma conservada de Bachelet⁵ *et al.*. Vamos apresentar seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de C₃.

Resultados e Discussão

Apresentamos seções de choque elásticas integral, diferencial e de transferência de momento para os intervalos de energia 0-40 eV na aproximação SE e 0-10 eV na aproximação SEP. Em nossos cálculos com efeitos de polarização⁶ são usados os MVO's (Modified Virtual Orbitals)⁶ para

descrever os orbitais de partícula e de espalhamento. Observamos a formação de uma ressonância de forma a qual aparece em torno de 7.5 eV na aproximação SE. Cálculos preliminares na aproximação SEP movem essa ressonância para ~5.5 eV. Nossos resultados indicam também a existência de um mínimo de Ramsauer-Townsend em torno de 0.3 eV. Não existem dados experimentais para fins de comparação. O nosso cálculo na aproximação SE concorda qualitativa e quantitativamente com o de Munjal *et al.* no intervalo de 1.0-10.0 eV. A molécula pertence ao grupo de ponto D_{∞h}, mas nossos cálculos foram realizados no grupo D_{2h}. A decomposição por simetria da seção e choque integral elástica mostra que a ressonância pertence as simetrias B_{2u} e B_{3u} (que correspondem as duas componentes da simetria Π_u do grupo D_{∞h}.)

Conclusões

Calculamos seções de choque elásticas integral, diferencial e de transferência de momento para as aproximações SE e SEP e comparamos nossos resultados para a seção de choque integral elástica na aproximação SE com o cálculo de Munjal *et al.* obtendo acordo qualitativo e quantitativo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao professor Carlos M. de Carvalho pelo suporte computacional do departamento de Física da UFPR. Agradecemos também ao apoio financeiro das seguintes agências: CAPES, CNPQ, Fundação Araucária e FINEP (projeto CT-Infra1).

¹Munjal, H.; Baluja, K. L., J. Phys.B: At. Mol. Opt.Phys. **2006**, *39*, 3185.

²Takatsuka, K.; McKoy, V. Phys. Rev. A **1980**, *24*, 2473.

³Takatsuka, K.; McKoy, V. Phys. Rev. A **1984**, *30*, 1734.

⁴Bettega, M. H. F.; Ferreira, L. G.; Lima, M. A. P., Phys. Rev. A **1993**, *41*, 1111.

⁵Bachelet, G.; Haman, D. R.; Schlüter, M., Phys. Rev. B **1982**, *26*, 4199.

⁶Bauschlicher C. W., J. Chem. Phys. **1980**, *72*, 880.

EFEITOS DE TEMPERATURA NA MOBILIDADE DE PÓLARONS EM POLÍMEROS CONJUGADOS.

William Ferreira da Cunha (PG)*, Pedro Henrique de Oliveira Neto (PG), Geraldo Magela e Silval (PQ)

william@fis.unb.br

Instituto de Física – Universidade de Brasília (UnB), 70.917-970

Palavras Chave: Pólarons, Bipólarons, Excitações não-lineares.

Introdução

Polímeros conjugados são aqueles que apresentam alternância de ligações simples e duplas em sua cadeia principal. Sobre certas condições essas matérias apresentam condutividade que pode ser facilmente variada em uma grande excursão. Tal fato implica grande interesse tecnológico, daí a importância do estudo. O modelamento teórico foi iniciado em 1980 por Su, Schrieffer, Heeger [1] (SSH) e vem sendo modificado para tratar aspectos não contemplados no modelo original [2].

Diferentemente dos metais, os portadores de carga dos polímeros conjugados são defeitos estruturais da rede. Esses defeitos são excitações não lineares como sólitons, pólarons e Bipólarons. Sólitons são quase partículas que podem ser neutras com spin $\pm 1/2$, ou carregadas, com carga $\pm e$, sem spin. Esses são caracterizados pela mudança de fase no padrão de alternância das ligações simples e duplas. Pólarons podem ter carga $\pm e$ com spin $\pm 1/2$ e diferem dos sólitons por distorcerem a rede sem apresentar mudança de fase no padrão das ligações. Bipolaron pode ser considerado uma ligação de um par de sólitons carregados. Assim, esta estrutura terá carga $\pm 2e$ e spin nulo.

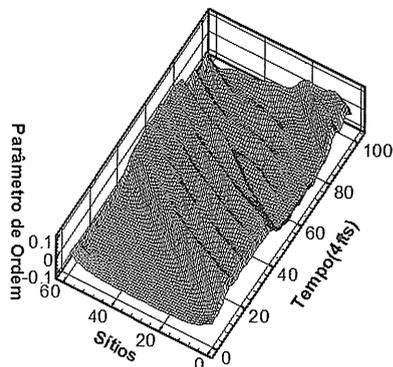
Avaliamos os efeitos da temperatura na mobilidade de excitações não lineares em cadeias de polímeros conjugados. Para tanto utilizamos uma extensão do modelo SSH dentro da Aproximação Hartree-Fock Irrestrita. Nessa extensão, incluímos a influência de um campo elétrico externo a partir do potencial vetor e a interação coulombiana a partir do modelo de Hubbard. A influência da temperatura foi considerada tanto na parte eletrônica quanto na nuclear. A dinâmica da rede foi descrita classicamente pela equação de Euler Lagrange.

Resultados e Discussão

Nesse trabalho, os parâmetros do modelo foram ajustados de forma a tratar o poliacetileno em sua configuração trans. Em todas as simulações foi utilizado um sistema com 100 sítios e condições de contorno periódicas. Dessa forma a proposta é simular uma cadeia infinita o que é uma boa aproximação para macromoléculas reais. No primeiro caso um pólaron se move na cadeia sobre a ação de um campo elétrico externo e eventualmente esse se choca com uma

impureza. No segundo caso o pólaron se encontra “preso” por duas impurezas. O campo elétrico é utilizado para move-lo pela cadeia. Em todos os casos foram avaliados aspectos de estabilidade para distintos valores de interação coulombiana e temperatura.

Figura 1. Evolução temporal do parâmetro de ordem.



No gráfico da figura 1 temos a evolução temporal do parâmetro de ordem. Observa-se um pólaron propagando-se pela cadeia sob ação de um campo elétrico externo. É patente a instabilidade da estrutura após decorridos 240fs.

Conclusões

Avaliou-se os efeitos da temperatura na mobilidade das excitações não lineares em uma cadeia de poliacetileno. Efeitos térmicos são importantes no estudo da estabilidade dessas estruturas.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo CNPq e auxiliado pelo Instituto de Física da UnB.

¹ W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, Phys. Rev. B. 1980, 22, 2099.

² M. P. Lima, G. M. e Silva Phys. Rev. B 2006, 74, 224304.

USO DAS PROPRIEDADES CINÉTICA E DINÂMICA PARA TESTAR NOVAS SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL

Adoniel Welder Saraiva Antunes (PG)* Wiliam Ferreira da Cunha (PG), Ricardo Gargano (PQ)

adoniel@fis.unb.br

Instituto de Física – Universidade de Brasília (UnB), 70.917-970

Brasília, DF - Brasil

Palavras Chave: Cálculo das trajetórias, superfície de energia potencial, Algoritmo genético, taxa de reação.

Introdução

Algoritmos Genéticos (AG) são métodos de otimização bioinspirados com vasta gama de aplicação dada sua robustez. Tratam-se de métodos adaptativos normalmente usados para resolver problemas de busca e otimização inspirados no processo genético e evolutivo dos seres vivos.

Recentemente [1], um AG foi utilizado para a construção da SEP para o sistema $\text{Na} + \text{HF} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}$.

Tal reação foi escolhida principalmente por se tratar de um sistema vastamente estudado na literatura (dada sua importância tecnológica), se tratando, portanto, de um excelente teste para a avaliação do algoritmo genético como ferramenta para obtenção de SEPs.

Para fins da supracitada avaliação, um teste completo da mecânica do sistema, incluindo cálculos de cinética e dinâmica foram realizados.

Todas as propriedades obtidas pela SEP do AG (SEP GAOT) são comparadas com as equivalentes obtidas por outra SEP reconhecida como "benchmark" da literatura.

Nesse trabalho, as propriedades dinâmicas do sistema foram calculadas via o Método Quase Clássico de Trajetórias, enquanto propriedades cinéticas como constante de equilíbrio e taxa de reação foram calculadas no contexto da Teoria das Estruturas de Transição.

Resultados e Discussão

Ambas as propriedades dinâmicas e cinéticas obtidas por meio da SEP gerada pelo algoritmo genético geraram resultados tão bons quanto os melhores encontrados na literatura. Nesse sentido pode-se concluir que os AG's são ferramentas eficientes para a geração de SEPs.

A figura 1 é uma pseudo-representação da SEP GAOT. A topologia dessa superfície se mostrou idêntica à da melhor encontrada na literatura..

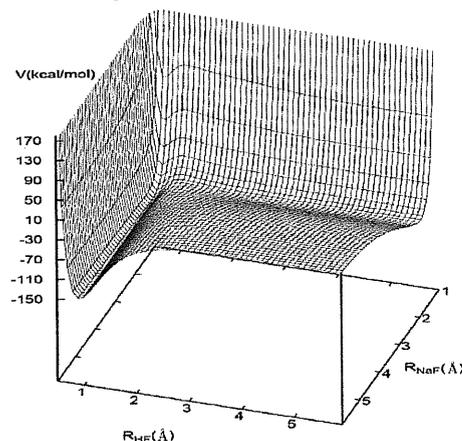


Figura 1. SEP GAOT

A grande quantidade de dados tanto da cinética quanto da dinâmica desse sistema obtida pela SEP GAOT acima representada, e a sistemática proximidade de todos esses resultados com os obtidos via a SEP mais reconhecida da literatura não deixam dúvida da eficiência do método.

Conclusões

Nesse trabalho fizemos uma investigação completa, do ponto de vista da dinâmica e cinética reacional, da SEP GAOT com vistas à avaliação da eficiência do método para o ajuste de SEPs.

A coincidência sistemática dos resultados da nova SEP, com os melhores da literatura, consolida o método AG como mais uma ferramenta de otimização para construir SEPs tanto de sistemas moleculares ligados como não ligados.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo CNPq. Agradecemos ao Instituto de Física da UnB pelo apoio.

¹ CUNHA, W. F. ; RONCARATTI JUNIOR, Luiz Fernando ; GARGANO, Ricardo ; Silva, GME . Fitting Potential Energy Surface of Reactive Systems via Genetic Algorithm. International Journal of Quantum Chemistry, v. 106, p. 2650-2657, 2006.

CÁLCULO DAS PROPRIEDADES DINÂMICAS DO ÍON MOLECULAR H_2^+ NOS ESTADOS ELETRÔNICOS 1Σ , 5Π , $5G\Pi$, 6Π , $6i\Phi$ E $7i\Sigma$

Alessandra Sofia Kiametis (PG)*, Ricardo Gargano (PQ), Joaquim J. S. Neto (PQ)

kiametis@pop.com.br

Instituto de Física, Universidade de Brasília, CP 04455, Brasília - DF, CEP 70.919-970, Brasil.

Palavras-Chave: Equação de Schrödinger nuclear, curva de energia potencial, estados eletrônicos excitados, constantes espectroscópicas rovibracionais.

Introdução

Neste trabalho, foram calculadas as constantes espectroscópicas rovibracionais para o estado fundamental e os estados excitados 5Π , $5G\Pi$, 6Π , $6i\Phi$ e $7i\Sigma$ do íon molecular H_2^+ . As energias eletrônicas *ab initio* foram obtidas via solução da equação de Hamilton-Jacobi[1]. A dinâmica molecular pode ser tratada como um rotor que apresenta movimento vibracional. Consequentemente, é possível expressar a energia rovibracional de certo nível como uma expansão em torno dos pontos $(v+1/2)$ e $J(J+1)$, cujos coeficientes são constantes espectroscópicas, em que v e J são números quânticos relacionados aos movimentos de vibração e rotação da molécula, respectivamente. Resolvendo-se a equação de Schrödinger nuclear e combinando as energias obtidas com tal expansão, é possível montar um conjunto de equações cuja solução fornece relações para as constantes espectroscópicas em função das transições entre os níveis rovibracionais excitados e o fundamental. Neste trabalho, estas energias rovibracionais foram calculadas utilizando-se o método DVR[2]. As formas analíticas implementadas para a construção das CEP's foram as funções *rydberg generalizad* (RG) [3] e polinômios em coordenadas *bond order* (BO)[4]. Também empregou-se o método de Dunham [5] no cálculo das constantes espectroscópicas rovibracionais com o objetivo de testar melhor a qualidade das CEP's construídas.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para o estado fundamental foram satisfatórios. A diferença entre o valor da frequência vibracional ω_e encontrado no trabalho através da forma analítica BO6 e aquele obtido na referência experimental [6] foi de 3.69 cm^{-1} .

A tabela 1 mostra os parâmetros obtidos através da forma analítica BO6 para o estado excitado $5G\Pi$. O desvio quadrático médio neste ajuste foi de $9.7E-07$ hartree, bem abaixo do erro químico aceitável de 0.0015 hartree. A soma dos coeficientes c_i 's da tabela corresponde à energia de dissociação da molécula[4]. Comparando o valor resultante desta soma com a energia de dissociação advinda dos cálculos *ab initio*, vê-se que a diferença é da ordem de 10^{-4} hartree, indicando que a profundidade do poço de potencial foi determinada com boa precisão.

Parâmetros (hartree)	$5G\Pi$ (BO6)
C_1	- 0.421583339304E-
02 C_2	0.811285540624E-
02 C_3	-0.156611015209E-
01 C_4	0.106452022707E-
01 C_5	-0.188389372041E-
02 C_6	0.291672280844E-
03	

Tabela 1. Parâmetros obtidos através da forma analítica BO6 para o estado eletrônico excitado $5G\Pi$.

Os valores das constantes espectroscópicas rovibracionais ω_e , ω_{exe} e α_e , obtidos via solução do conjunto de equações mencionado anteriormente, são respectivamente 35.17 cm^{-1} , 0.72 cm^{-1} e $2.62E-03 \text{ cm}^{-1}$.¹ Estes valores foram muito próximos aos encontrados pelo método de Dunham.

Conclusões

Tanto a forma analítica BO como a de RG reproduziram com boa precisão os potenciais do estado fundamental e os estados excitados 5Π , $5G\Pi$, 6Π , $6i\Phi$ e $7i\Sigma$ do íon molecular. Os resultados obtidos para as constantes espectroscópicas rovibracionais do estado fundamental estão em acordo com os resultados experimentais encontrados na literatura. Para os estados excitados não dispomos de dados para comparação. No entanto, os resultados obtidos por meio de duas metodologias diferentes concordam entre si.

Agradecimentos

Ao CNPq, CAPES e FINATEC.

¹ Campos, Jonathas Antunes. Determinação das energias eletrônicas e correspondentes níveis vibracionais nos íons moleculares H_2^+ , D_2^+ , T_2^+ , HD^+ e DT^+ através da equação de Hamilton Jacobi. Dissertação de Mestrado UnB (2006).

² Neto, J.J Soares; Costa, L.S. Brazilian Journal of Physics, vol. 28, (2006).

³ R.Rydberg, Z.Phys., 73, 376 (1931).

⁴ A. Lagan'a, G.Ferraro, E.Garcia, O. Gervasi and A.Ottavi, J. Chem. Phys., 168, 341-348 (1992).

⁵ J.L. Dunham, Phys. Rev. 41 (1932) 721.

⁶ A.A. Radzig and B.M. Smirnov. Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions. Moscow (1980)

SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR E CONSTRUÇÃO DE MODELOS QSAR DE UMA CLASSE EXPERIMENTAL DE ANTIBACTERIANOS - DIAZOBORINAS

Kerly F. M. Pasqualoto* (PQ), Márcia M. C. Ferreira (PQ) - *kerlyfmp@iqm.unicamp.br

Laboratório de Quimiometria Teórica e Aplicada – LQTA, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

Palavras Chave: diazoborinas, enoil-acp redutase, FabI, modelagem molecular, QSAR, CADD, tuberculose.

Introdução

As diazoborinas (DBs) são agentes antibacterianos experimentais, cuja característica estrutural importante é um anel heterocíclico 1,2-diazina, que apresenta boro como terceiro heteroátomo. O grupo areno pode ser benzeno, naftaleno, tiofeno, furano e pirrol. A atividade antibacteriana está restrita às bactérias Gram-negativas. De acordo com Grassberger e colaboradores,¹ as tiofenodiazoborinas são inibidores mais potentes, seguidas pelas benzodiazoborinas e furanodiazoborinas, enquanto que as pirroldiazoborinas são totalmente inativas. Recentemente, a enzima enoil-acp redutase (ENR) foi identificada como o alvo molecular das DBs. A ENR catalisa a última etapa do processo cíclico de alongamento de ácidos graxos bacterianos e é considerada a enzima principal do sistema FAS II (*fatty acid synthase*). A presença do cofator nicotinamida adenina dinucleotídeo (NAD) parece ser fundamental à inibição e à interação das DBs com a ENR. A análise de complexos ENR-NAD-DBs, obtidos por cristalografia de raios-X, revelou a formação de ligação covalente entre o grupo 2'-hidroxila da ribose da nicotinamida do NAD com o átomo de boro das DBs, resultando em um análogo bi-substrato no sítio ativo da enzima.²

No presente estudo, simulações de dinâmica molecular (DM) de um conjunto de DBs ligadas ao cofator NAD (ligantes) foram realizadas para gerar descritores termodinâmicos, posteriormente utilizados na construção de modelos QSAR, a fim de obter informações adicionais ao planejamento de novos agentes antibacterianos/antimicobacterianos.

Resultados e Discussão

Um conjunto de 51 DBs foi selecionado da referência [1]. A atividade biológica foi avaliada como a concentração inibitória mínima (CIM) contra cepas de *E.coli* $\Delta 120$ a 310 K¹ e expressa em pCIM (-log CIM). As estruturas tridimensionais de cada ligante foram construídas na forma neutra (HyperChem 6.03). As coordenadas de uma tiofenodiazoborina e de uma benzodiazoborina ligadas ao cofator NAD, no sítio ativo da ENR da *E. coli* (FabI), depositadas no PDB (*Brookhaven Protein Databank*) com os códigos de entrada 1DFH e 1DFG,² respectivamente, e resolução de

2,2 e 2,5 Å foram utilizadas como referência ao desenho dos ligantes e fazem parte do conjunto de DBs investigado. Os ligantes foram otimizados utilizando campo de força MM+, sem quaisquer restrições (HyperChem 6.03). O programa MOLSIM 3.0³ também foi empregado à otimização dos ligantes. Cargas atômicas parciais foram calculadas com o método semi-empírico AM1 (HyperChem 6.03). Simulações de DM de 1.000.000 passos, cada passo de 0,001 ps, a 310 K, foram desenvolvidas para cada ligante (DB-NAD). A energia de solvatação do conformero de menor energia mínima, selecionado em cada simulação de DM, foi calculada com o modelo de camada de hidratação descrito por Hopfinger (1993).

Estudo preliminar com 34 dos 51 ligantes foi desenvolvido para construir modelos QSAR, utilizando regressão por quadrados mínimos parciais (PLS, *Partial Least Squares*) e algoritmo genético (GFA, *Genetic Function Approximation*) (programa WOLF).⁴ Além dos descritores termodinâmicos, outras variáveis independentes foram calculadas considerando a geometria dos conformeros de menor energia mínima.

O modelo obtido apresentou as seguintes medidas estatísticas: $r^2 = 0,71$; $q^2 = 0,56$; LOF = 0,16; LSE = 0,11. Os descritores mais relevantes à atividade antibacteriana foram as contribuições de energia de estiramento (E_{stretch}), de Lennard-Jones ($E_{1,4}$) e de van der Waals (E_{vdW}), além do volume molecular e do ClogP.

Perspectivas

Construção de modelos QSAR com os 51 ligantes para incrementar as informações referentes aos descritores mais relevantes à atividade biológica.

Agradecimentos

Os autores são gratos à FAPESP, pelo apoio financeiro, e ao Chem21Group, Inc., pela licença colaborativa dos programas MOLSIM e WOLF.

¹ Grassberger, M. A.; Turnowsky, F.; Hildebrandt, J., *J. Med. Chem.* **1984**, *27*, 947. ² Baldock, C.; de Boer, G. J.; Rafferty, J. B.; Stuitje A.R.; Rice, D.W., *Biochem. Pharmacol.* **1998**, *55*, 1541.

³ Doherty, D. *MOLSIM: Molecular Mechanics and Dynamics Simulation Software. User's Guide*, version 3.0; The Chem21 Group Inc.: Chicago, IL, 1997.

⁴ Rogers, D. *WOLF Genetic Function Approximation. Reference Manual*, version 5.5; Molecular Simulation Inc.: Burlington, MA, 1994.

ANÁLISE DE CANDIDATOS A INIBIDORES DA AChE.

Alexandre A. A. de Paula¹(PG)*; Ricardo Gargano¹(PQ); João B. L. Martins²(PQ); Maria L. Santos²(PQ).

¹Instituto de Física - IF, Universidade de Brasília, CP 04455, Brasília, DF, CEP 70.719-970, Brasil.

²Laboratório de Isolamento e Transformação de Moléculas Orgânicas – LITMO, Instituto de Química – IQ, Universidade de Brasília – UnB, CP 4478, Brasília, DF, CEP 70.904-970, Brasil.

anevesfisica@yahoo.com.br

Palavras Chave: AChE, inibidores e PCA.

Introdução

A doença de Alzheimer (DA) é uma desordem neurodegenerativa e é a principal causa de demência em idosos com idade acima de sessenta anos (forma esporádica) e até mesmo em pessoas mais jovens, por volta de quarenta anos (forma precoce). Foi verificado que a concentração do neurotransmissor acetilcolina (ACh) é baixa, comparada com indivíduos normais, nos portadores de DA¹. Esta observação sugere que uma possível forma de tratamento, para esta patologia, possa ser realizada através da reposição da concentração da ACh no cérebro do portador de DA. Esta reposição é feita por meio da inibição reversível da enzima acetilcolinesterase (AChE), responsável pela hidrólise da ACh à colina. Os primeiros resultados teóricos, via cálculos de estrutura eletrônica, de candidatos a inibidores da enzima acetilcolinesterase (AChE), planejados a partir dos lipídeos fenólicos não isoprenóides do cajueiro (*Anacardium occidentale*), são apresentados neste trabalho.

Resultados e Discussão

Foram otimizadas as geometrias, via métodos PM3 e AM1 e pacote computacional CAChe², das séries obtidas variando o padrão de proteção da hidroxila fenólica do cardanol (radical "R" na Figura 1) com grupos metila (a), acetila (b) e N,N-dimetilcarbonila (c), bem como as variações contendo aminas secundárias como substituintes no carbono benzílico da cadeia lateral (radical "W" na Figura 1) N,N-dimetilamina (1), N,N-dietilamina (2), piperidina (3), pirrolidina (4) e N-benzilamina (5). O grupo aromático presente nesta última variação poderá desempenhar importante papel no reconhecimento molecular pelo resíduo Trp84 ou Phe330 da enzima. Em seguida, foram determinadas as propriedades eletrônicas, via pacote computacional Gaussian98³, energias do HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1, (LUMO+1 – HOMO-1), e GAP destas séries usando o nível de cálculo Hartree-Fock-Restrito e as bases 6-31G, 6-31G(d), 6-31+G(d) e 6-311G(d,p). Os resultados obtidos para todas estas propriedades eletrônicas, para a base mais estendida 6-311G(d,p), foram comparados com os cálculos realizados com o

padrão rivastigmina, um inibidor potencialmente ativo. Através desta comparação foi possível identificar que grupos substituintes são candidatos importantes para tornar o cardanol um inibidor potencialmente ativo. De acordo com as análises binária e de componentes principais (PCA⁴), realizadas para todas as propriedades eletrônicas calculadas (Figura 2), as estruturas 6 (CA_b_1), 8 (CA_b_3), 11 (CA_c_1) e 13 (CA_c_3) são as que mais se aproximam com a 16 (rivastigmina), o que nos indica uma possível atividade destas estruturas.

Refinando mais os nossos resultados, calculamos as propriedades geométricas e energéticas, utilizando o nível de cálculo B3LYP e as bases já citadas.

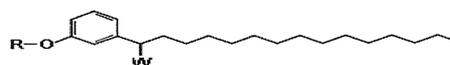


Figura 1. Representação esquemática dos possíveis candidatos a inibidores da enzima AChE (CA_R_W).

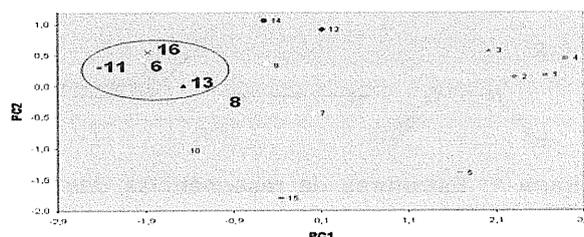


Figura 2. Análise das Pcs. As porcentagens das variâncias das PCs foi de 78,34% para a PC1 e 16,23% para a PC2. As PCs foram constituídas pelas propriedades HOMO-1, LUMO+1, GAP e HOMO – HOMO-1 que foram as mais relevantes para o problema.

Conclusões

Análise PCA para os primeiros resultados nos mostrou uma aproximação entre as AChEi estudadas, indicando as estruturas 6, 8, 11 e 13 como as que mais se aproximam com a rivastigmina.

Agradecimentos

IF/UnB; IQ/UnB, Finatec, CNPq, CAPES.

¹ Francis, P. T.; Palmer, A. M.; Snape, M.; Wilcock, G. K.; The cholinergic hypothesis of Alzheimer's disease: a review of progress. *J. Neurol Neurosurg Psychiatry* 1999, v. 66, pp 137-147.

² CAChe 5.0, Fujitsu Limited, Chiba City, Chiba 2616588, Japan.

³ Frisch, M. J.; et al; J. A. Gaussian98, Revision A.9; Technical Report; Gaussian: Pittsburgh, PA, 1988.

⁴ Chatfield C.; Collins "J.; "Introduction to Multivariate Analysis" (Cambridge University press, Cambridge (1980)).

ESTUDO AB-INITIO E DFT DAS N-ALQUIL E C-ARIL NITROSAMINAS (R_2N-NO E $R_2N-AR-NO$) : A INFLUÊNCIA DOS SUBSTITUINTES NAS PROPRIEDADES ESTEREOELETRÔNICAS

Arquimedes M. Pereira^{*1} (PG), Jucélio P. de Lacerda¹ (IC), Armstrong M. Vilar¹ (IC), Elizete Ventura¹ (PQ), Silmar A. do Monte¹ (PQ) e Regiane C. M.U. Araújo¹ (PQ)

arquimedesmariano@gmail.com

¹ Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58036-300 – João Pessoa - PB

Palavras

Chave: nitrosaminas, métodos ab-initio e DFT

Introdução

As N-alkil nitrosaminas ($R_2N-N=O$) pertencem à família dos compostos N-nitroso, e geralmente são carcinogênicos [1]

A planaridade entre os átomos C_2N_2O sugere que a dietil-nitrosamina complexada é mais bem representada por um híbrido de ressonância que possui uma contribuição significativa de uma estrutura de ressonância dipolar, como mostrado abaixo (figura 1). Vale ressaltar que, embora a estrutura da dietil-nitrosamina livre ainda não tenha sido publicada, é de se esperar uma grande contribuição do híbrido de ressonância mesmo para a molécula não-complexada. Tal hipótese baseia-se na análise da estrutura de raios-X da dimetil-nitrosamina livre, na qual também se observa uma planaridade entre os átomos de C, N e O:

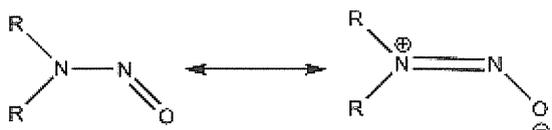


Figura 1: Estruturas de ressonâncias das N-alkil nitrosaminas

Sabe-se que o nitroso-benzeno ($Ph-NO$) e alguns dos seus análogos substituídos se ligam à hemoglobina [2]. A substituição no anel benzênico pelo grupo amino na posição *para* leva a uma nova estrutura com contribuição significativa de uma estrutura de ressonância dipolar:



Figura 2: Estruturas de ressonâncias das C-aryl nitrosaminas

Este trabalho amplia a compreensão acerca do efeito dos substituintes (H, metil ou etil) no caráter dipolar (figuras 1 e 2) dos ligantes em questão. Para tal identificamos e caracterizamos todos os isômeros conformacionais possíveis, analisando os parâmetros geométricos das estruturas obtidas, bem como a dependência do número destas com o método/base.

Resultados e Discussão

As geometrias foram otimizadas utilizando-se os métodos RHF, DFT (B3LYP) e MP2. Os resultados indicam a ocorrência de isômeros com contribuições bastante distintas do híbrido de ressonância dipolar (ver figuras 1 e 2), evidenciados pelos parâmetros geométricos relevantes (distâncias NN e NO ou CN e NO) e pelos valores dos momentos de dipolo (figura 3). Cálculos preliminares indicam um nº diferente de isômeros no caso das N-alkil nitrosaminas, para os métodos RHF e B3LYP, ao contrário do que ocorre para as C-aryl nitrosaminas.

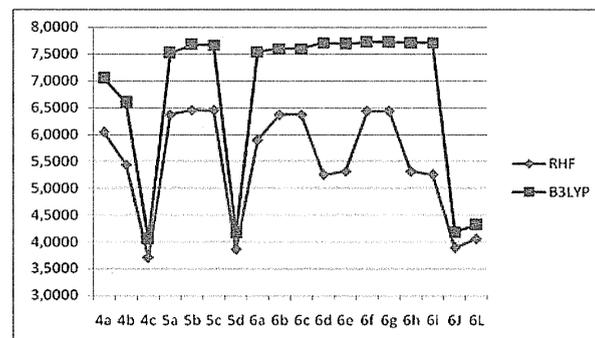


Figura 3: Valores do momento de dipolo (D) para os isômeros da série $R_2N-C_6H_4-NO$ (4=H,5=metil e 6=etil), obtidos com a base 6-31G*.

Conclusões

As estruturas com menores momentos de dipolo, no caso da série $R_2N-C_6H_4-NO$, são aquelas nas quais o par solitário do N do grupo R_2N está geometricamente indisponível para a ressonância com o anel benzênico. No caso da série R_2N-NO parece haver uma menor variação da contribuição do híbrido dipolar, segundo os momentos de dipolo obtidos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

[1] Lijinsky, W. *Chemistry and Biology of N-nitroso Compounds*; Cambridge University Press: Cambridge, 1992.

[2] Rademacher, P.; Stølevik, R.; *Acta Chem. Scand.* 1969, 23, 660.

CÁLCULO DE PROPRIEDADES DINÂMICAS QUÂNTICAS NA VALIDAÇÃO DE NOVOS MÉTODOS DE AJUSTE DE SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL

Lucas R. Salviano (PG)*, Ricardo Gargano (PQ)

lucas@fis.unb.br

Instituto de Física, Universidade de Brasília, CP 04455, Brasília - DF, CEP 70.919-970, Brasil.

Palavras-Chave: algoritmo genético, superfície de energia potencial, propriedades dinâmicas quânticas, sistema reativo Na + HF.

Introdução

Recentemente foi construída uma nova superfície de energia potencial (SEP) para a reação Na + HF. Para tanto foi utilizada uma técnica de otimização baseada na idéia de algoritmos genéticos (GAOT) [1]. Neste trabalho são apresentados cálculos de propriedades dinâmicas quânticas para o sistema colisional reativo Na + HF, com momento angular total nulo ($J = 0$). Nesses cálculos foram utilizadas duas SEPs: uma obtida por García e Laganà (BO5) [2] e outra construída utilizando o método GAOT [1]. Foram utilizados polinômios em coordenadas *Bond Order* no ajuste de ambas as SEPs e os pontos *ab initio* utilizados foram obtidos por García e Laganà [2]. Os resultados obtidos para as duas SEPs são comparados a fim de validar o método GAOT como um novo método de ajuste de SEPs. Os cálculos das propriedades dinâmicas quânticas do sistema colisional reativo Na + HF foram realizados utilizando coordenadas hiperesféricas APH (*Adiabatically adjusting Principal axis of inertia Hyperspherical*) [3]. O método ABM (*Analytic Basis Method*) [4] foi utilizado no cálculo das funções de superfície e das autoenergias para diferentes valores do hiperradio, necessários para a descrição do sistema.

Resultados e Discussão

Tanto para a SEP GAOT como para a BO5, o sistema Na + HF mostrou-se não reativo para o estado vibracional fundamental ($v = 0$). Mesmo para diferentes estados rotacionais j , a probabilidade de reação permaneceu abaixo de 0,02. Entretanto, para $v = 1$, os resultados obtidos mostraram que tanto a excitação vibracional quanto a rotacional desempenham um importante papel na ativação da reação. A figura 1 mostra que, para $v = 1$, a probabilidade de reação aumenta com o valor de j , até atingir um máximo para $j = 5$. Depois disso, ela decresce rapidamente para valores maiores de j .

É importante destacar a diferença entre os métodos de ajuste das SEPs aqui estudadas. A SEP

GAOT foi ajustada globalmente, enquanto a BO5 foi ajustada via método da expansão de muitos corpos (MBE – *Many-Body Expansion*) [5].

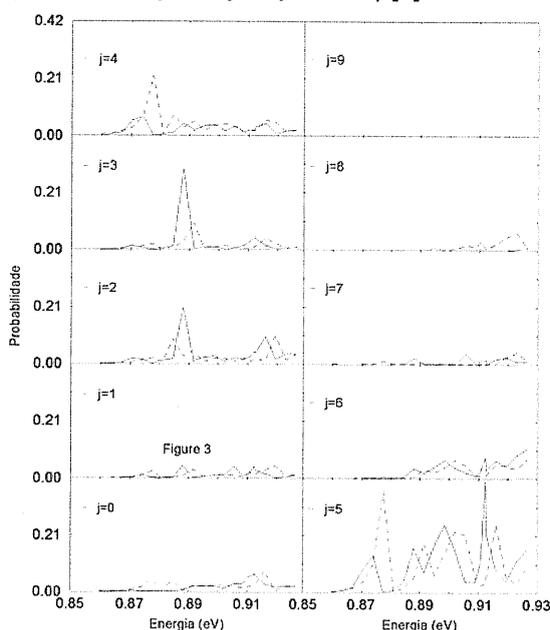


Figura 1. Probabilidades de reação utilizando as SEPs BO5 (linha sólida) e GAOT (linha tracejada), para $v = 1$ e $j = 1, 2, 3, \dots, 9$, em função da energia total.

Conclusões

Comparando as probabilidades de reação calculadas utilizando as duas superfícies estudadas neste trabalho, concluímos que a SEP GAOT possui a mesma qualidade da SEP BO5, tida como a *benchmark* da literatura. Este fato sugere que o método GAOT pode ser considerado mais uma boa ferramenta de ajuste de SEPs de sistemas colisionais reativos.

Agradecimentos

Ao CNPq, pelo apoio financeiro no desenvolvimento deste trabalho.

* da Cunha, W.; Roncaratti, L.; Gargano, R.; Magela, G. *Int. J. Quantum Chem.* **119** (2006) 2650.

² García, E.; Laganà, A. *Mol. Phys.* **55** (1985) 621.

³ Pack, R. T.; Parker, G. A. *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 3888.

⁴ Parker, G. A.; Pack, R. T. *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 6883.

⁵ Murrell, J. N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A. J. C. (1984). *Molecular Potential Energy Functions*. John Wiley & Sons, New York.

ESTUDO DE ESTRUTURA E SOLVATAÇÃO DA TOXINA GsMTx4 USANDO DINÂMICA MOLECULAR

Elizandra S. Guimarães¹(IC); Sérgio L.E. Preza¹(PG); Rafael S. Margarido¹(IC); João Vítor B. Ferreira¹(PQ); Nájla M. Kassab²(PQ); Marcos S. Amaral^{1,*}(PQ)

marcos@dfi.ufms.br

¹ Laboratório de Modelagem Molecular, Depart. de Física, Univers. Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande-MS

² Depart. de Farmácia Bioquímica, Univers. Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande-MS

Palavras Chave: inibidor mecanosensitivo; análise conformacional; gromacs

Introdução

Em estudos revelaram que o veneno da tarântula *Grammostola spatulata*, uma toxina denominada GsMTx4, atua como um inibidor mecanosensitivo dos canais de cátion *stretch-activated* (SACs)^{1,2,3}. A GsMTx4, um polipeptídeo hidrofóbico catiônico³, contém 34 resíduos de aminoácidos. Essa toxina tem sido ativamente estudada como fármaco em potencial para patologias cardiovasculares¹.

Resultados e Discussão

A estrutura da toxina GsMTx4 foi obtida no *Protein Data Bank* (código PDB: 1LU8), Figura 1, e, dos 20 modelos disponíveis obtidos por RMN, três foram selecionados. As simulações computacionais foram desenvolvidas no pacote de programas GROMACS utilizando o campo de forças GROMOS96.

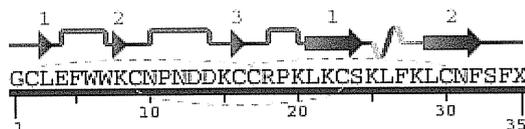


Figura 1. Seqüência e estrutura da GsMTx4. Duas fitas β (resíduos 21 ao 24 e do 29 ao 33) e três pontes dissulfeto (linhas tracejadas).

Os sistemas foram construídos em caixas cúbicas contendo moléculas de água no modelo SPC/E. Otimizações de geometria foram realizadas para relaxação dos sistemas. A etapa de DM foi iniciada com velocidades obtidas pela distribuição de Maxwell à temperatura de 298K. Em equilíbrio termodinâmico, o sistema foi simulado por DM durante 2.000 ps. Todas as etapas da simulação foram realizadas no ensemble canônico (NVT).

O RMSD dos resíduos do esqueleto peptídico foi calculado em relação à estrutura do modelo extraída do PDB (Figura 2). Os ângulos de Ramachandran indicam que a estrutura da cadeia principal está em excelente acordo com os dados experimentais.

A camada de solvatação envolvendo os modelos para o esqueleto da GsMTx4 foi analisada através das funções de distribuição radial de pares, $g(r)$.

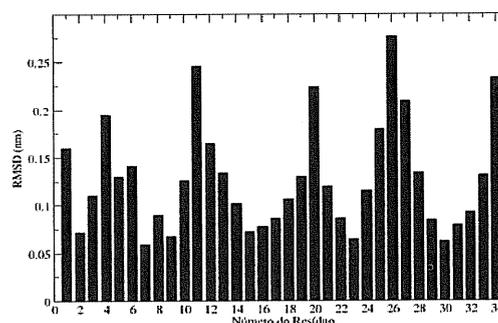


Figura 2. RMSD dos resíduos da GsMTx4 com relação à estrutura do modelo inicial obtida por RMN.

Conclusões

Simulações de DM permitiram investigar como a estrutura da toxina GsMTx4 se comporta em meio aquoso. A boa correlação entre os resultados teóricos e experimentais comprova o sucesso da metodologia computacional utilizada e sua importância nos estudos sobre solvatação e estrutura de peptídeos. Dessa forma, esse estudo poderá contribuir para o entendimento do efeito do solvente sobre a conformação da toxina, bem como para o entendimento das interações que ocorrem entre esta toxina e os canais de cátion SACs. Futuramente, pretende-se estudar sua ação tóxica por DM, incluindo explicitamente seus receptores.

Agradecimentos

À Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul (FUNDECT/MS), pelo apoio financeiro.

¹ Bode, F.; Sachs F. e Franz, M. R. *Nature* **2001**, *409*, 35.

² Gottlieb, P.A.; Ostrow, K.L; Mammoser, A.; Suchyna, T.; Sachs, F.; Oswald, R.; Kubo, S.; Chino, N. *Toxicon* **2003**, *42*, 263.

³ Jie Fang, K.H. Iwasa. *Neurosci. Lett.*, **2006**, *404*, 213.

⁴ Suchyna, T.M.; Johnson, J.H.; Hamer, K.; Leykam, J.F.; Gage, D.F.; Clemo, H.F.; Baumgarten, C.M.; Sachs, F. *J.Gen.Physiol.*, **2000**, *115*, 583.

INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE CADEIA EM EXCITAÇÕES NÃO LINEARES NO TRANS-POLIACETILENO.

Pedro Henrique de Oliveira Neto* (PG), William Ferreira da Cunha (PG), Geraldo Magela e Silval(PQ)

pedrohenrique@fis.unb.br

Instituto de Física – Universidade de Brasília (UnB), 70.917-970

Brasília, DF - Brasil

Palavras Chave: Pólarons, Bipólarons, Excitações não-lineares.

Introdução

Nas últimas décadas a descrição das propriedades dos polímeros conjugados vem sendo tratada com muito interesse pela comunidade científica. Este fato é devido a sua grande aplicação industrial [1], sua estrutura simples e pela característica de que, sobre algumas condições, tais materiais exibem condutividade metálica. O modelamento teórico do trans-poliacetileno foi inicialmente proposto por Su, Schrieffer, Heeger [2] e desde então vem sendo modificado incluindo aspectos não tratados pelo modelo original.

Na descrição dos mecanismos de transporte de carga em polímeros condutores, excitações não-lineares como pólarons e bipólarons são fundamentais. Pólarons são quasi-partículas que se movem pela cadeia polarizando sua vizinhança e modificando o tamanho das ligações. Tais estruturas podem ter carga $\pm e$ com spin $\pm 1/2$. Um bipolaron pode ser considerado uma ligação de um par de sólitons carregados. Assim, esta estrutura terá carga $\pm 2e$ e spin nulo.

Nesse trabalho propomos uma investigação do efeito de comprimento da cadeia do trans-poliacetileno na transição de excitações não lineares como de pólarons para bipólarons. Tais transições foram estudadas numericamente a partir da dinâmica de sistemas elétrons-rede na presença de um campo elétrico, utilizando uma versão estendida do modelo Su, Schrieffer, Heeger dentro da Aproximação Hartree-Fock Irrestrita. A dinâmica da rede é modelada classicamente por meio de uma formulação lagrangeana.

Resultados e Discussão

Nas simulações variamos sistematicamente o tamanho da cadeia, estudamos situações com diferentes graus de impurezas e intensidade de campo. Os resultados obtidos até o presente momento estão representados em termos de uma média das distâncias entre grupos CH, denominada "parâmetro de ordem". O gráfico da

figura 1 representa a evolução temporal do parâmetro de ordem.

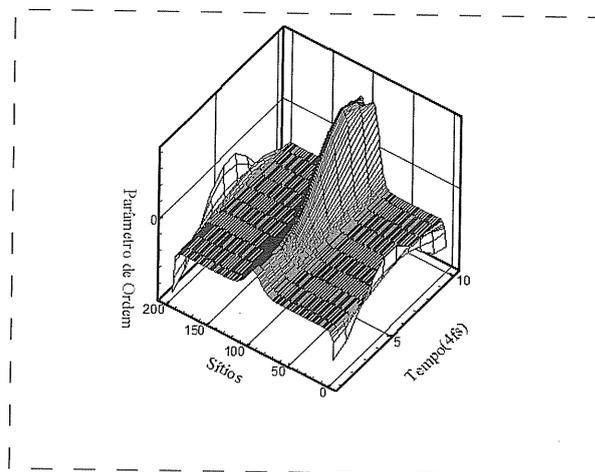


Figura 1. Evolução temporal do parâmetro de ordem.

A simulação acima representada, consiste na cinética de um polaron em um sistema de 200 sítios durante 40fs. Observa-se efeitos de ponta a partir de 20fs onde inicia-se a transição polaron bipolaron.

Conclusões

Investigamos os efeitos do tamanho de cadeia nas transições de excitações não lineares no poliacetileno. As transições do tipo polaron-bipolaron bem com a estabilidade dessas estruturas são afetadas pelo comprimento da cadeia. Os efeitos de ponta e impurezas são agentes na quebra de simetria que por sua vez são fundamentais na formação das excitações não lineares.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo CNPq e auxiliado pelo Instituto de Física da UnB.

¹ G. Li, C. Martinez, S. Semancik, J Am Chem Soc, **2005** 127, 4903.

² W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, Phys. Rev. B. **1980**, 22, 2099.

DYNAMICS OF PHOTO-EXCITATIONS WITH INTERCHAIN COUPLING IN CONJUGATED POLYMERS.

Pedro Henrique de Oliveira Neto* (PG), William Ferreira da Cunha (PG), Geraldo Magela e Silval(PQ)

pedrohenrique@fis.unb.br

Institute of Physics. University of Brasília, 70.917-970

Brasília, DF - Brasil

Key words: polarons, bipolarons and photo-excitations.

Introduction

In general, polymers are insulators and colorless structures, e.g. they do not have free charge carriers and the lowest electronic excitation lies in the U.V. region. However, polymers with alternated double and single bonds in the main chain, present conductivity and interact with visible light under certain conditions. These are the so-called conjugated polymers. The theoretical modeling used to describe the conjugated polymers conducting mechanism was initially proposed by Su, Schrieffer and Heeger (SSH)[1]. Since then, it has been modified so as to include aspects not directly treated previously by the original SSH model.

In describing the optical and charge transport mechanism in conjugated polymers, non-linear structures such as solitons, polarons and bipolarons are of fundamental importance. Solitons are chain defects characterized by a pattern change of bonds between carbons, representing a phase change of this pattern. It can be neutral with spin $\pm 1/2$, or can be charged, with $\pm e$ and no spin. Polarons, on the other hand, are quasi-particles that move through the lattice polarizing the neighborhood and modifying the length of the bonds without changing the phase. It has charge $\pm e$ with spin $\pm e$, responding to magnetic and electric fields simultaneously. A bipolaron can be considered as a charged soliton pair combination resulting in a structure with $\pm 2e$ and no spin.

We intend to study the chains length influence on the photo-generation mechanism of these quasi-particles. For this purpose we use a Su-Schrieffer-Heeger (SSH) model modified to include an external electric field and electron-electron interactions via a Parr-Pariser-Pople (PPP) mean field Hamiltonian and site-type impurity interactions. We study the dynamics using the Euler-Lagrange equations within the Unrestricted Hartree-Fock approximation, so as to describe the nuclear time-evolution. We also use the Schrödinger equation to describe the time-evolution of the electronic part. The Brazovskii-Kirova-Type symmetry-breaking interaction is also included. The electric field is introduced in terms of a time-dependent vector potential which is present in the

Hamiltonian through a Peierls substitution of the phase factor to the transfer integral.

Results and Discussions

In this work we investigated the chains length influence on the photo-generation mechanism of these quasi-particles. We studied two different cases: the first one considering the coupling between the chains only, and the second one also including the impurity participation.

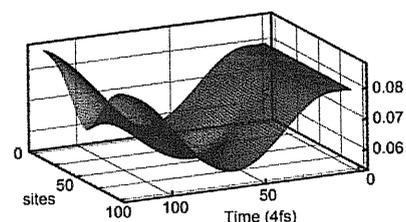


Figure 1. Time evolving order parameter.

Figure 1 shows the time evolving order parameter. We observe clearly that initially the lattice shrinks as a hole and after that the lattice returns to its original size and a typical polaron shape is present.

Conclusions

Interchain impurities as well as Coulombian interactions are determinant in the photo-carrier quantum efficiency calculation in conjugated polymers.

Acknowledgment

This study was supported in part by CNPq and in part by Institute of Physics, UnB

[1] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, Phys. Rev. B. **1980**, 22, 2099.

THEORETICAL ESTIMATES OF THE INFRARED SPECTRUM OF WATER INTERCALATED INTO KAOLINITE.

Renan Borsoi Campos (PG) and Harley Paiva Martins Filho* (PQ) (hpmf@quimica.ufpr.br)

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, CEP 81531-990, Curitiba, PR, Brasil.

Key words: Infrared spectra, Intercalation, Cluster models, Water, Kaolinite

Introduction

Vibrational spectroscopy (IR and Raman) is an important tool for characterizing intercalated layered silicates. Modifications on frequency and intensity of the silicate OH stretchings and the presence of bands similar to those of the isolated intercalate on the spectra are offered as evidence of the intercalation process. So far, quantum chemical calculations have restricted to geometry optimizations of the intercalate position inside small clusters and intercalation energies¹. We report calculations of part of the IR spectrum of the water-kaolinite system based on a simplified model consisting of one water molecule in a 99-atom cluster of kaolinite

Results and Discussion

The water molecule position was optimized from seven starting geometries to test for the possibility of H bond formation with both aluminate and siloxane surfaces of the interlayer spacing. The cluster atom positions and the interlayer distance were kept in the experimental values and hydrogen atoms were attached to some of the fractionary-valence oxygen atoms in the cluster edges in order to make the system closed-shell. IR band frequencies and intensities were calculated for the water vibrations and stretchings of four aluminate surface hydroxyls through hessian matrices and polar tensors obtained by numerical differentiation of energy gradients and dipole moment with respect to the coordinates of just the water atoms and the hydroxyls hydrogen atoms. In this way the cluster atoms are kept frozen with respect to vibrations. The OH stretchings were calculated also for the isolated cluster of kaolinite. Calculations were made at AM1, PM3 and HF/6-31G levels.

The water molecule was found to attach to the cluster mainly through a double H bond to the siloxane surface (all AM1 and HF/6-31G results and most of PM3 results) as observed in figure 1. The calculated OH stretching frequencies for the isolated cluster agree with experiment in that the lowest frequency comes from the internal hydroxyl. Intensities calculated for stretching of two aluminate hydroxyls decrease substantially upon intercalation, indicating that these two hydroxyls are more involved in H bonds which hold the layers together.

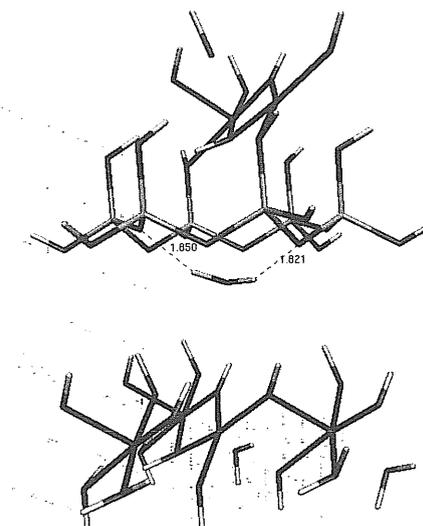


Figure 1. AM1 optimized position of a water molecule inside a kaolinite cluster

According to the AM1 and HF/6-31G results, one OH stretching frequency of the water molecule should be within the range of the cluster OH stretchings and the other slightly above (slightly below, according to PM3 results) but both bands appear slightly below the cluster OH range in the observed spectrum².

Conclusions

The intercalated water molecule interacts mainly with the siloxane internal surface of kaolinite. H bonds were evidenced by the lowering of the OH stretching frequencies of water upon intercalation but all calculations seem to be underestimating the H bond strength, which is responsible for lowering the OH frequencies

Acknowledgments

CNPq.

¹ Michalková, A.; Tunega, D. and Nagy, L. T. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2002**, *581*, 37.

² Gardolinski, J. E.; Martins F^o, H. P. and Wypych, F. *Quim. Nova.* **2003**, *26*, 30.

Theoretical estimates of the infrared spectrum of formamide intercalated into kaolinite.

Renan Borsoi Campos (PG) and Harley Paiva Martins Filho* (PQ) (hpmf@quimica.ufpr.br)

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, CEP 81531-990, Curitiba, PR, Brasil.

Key words: Infrared spectra, Intercalation, Cluster models, Formamide, Kaolinite.

Introduction

Formamide is one of the most easily intercalable molecules into layered silicates¹. Due to the presence of amide and carboxyl groups, H bonds may be formed between the molecule and the interlayer surfaces in a variety of ways. The observed IR and Raman spectra of the intercalated system provide evidence of H bond formation but do not suffice to determine the attachment conformation. We report calculations of part of the IR spectrum of the formamide-kaolinite system based on a simplified model consisting of one formamide molecule inserted into a 99-atom cluster of kaolinite.

Results and Discussion

The formamide molecule position was optimized from five starting geometries. The cluster atom positions and the interlayer distance were kept in the experimental values and additional hydrogen atoms were attached to some of the fractionary-valence oxygen atoms in the cluster edges in order to make the system closed-shell. IR band frequencies and intensities were calculated for the formamide vibrations and stretchings of four aluminate surface hydroxyls through hessian matrices and polar tensors obtained by numerical differentiation of energy gradients and dipole moment with respect to the coordinates of just the formamide atoms and the hydroxyls hydrogen atoms. Calculations were made at AM1 and PM3 levels.

The formamide molecule was found to attach in as many conformations as the starting geometries according to the PM3 results but in just one conformation according to AM1 results (Figure 1). H bonds are formed between the carboxyl group and the aluminate surface hydroxyls, and between the amide group hydrogen atoms and the siloxane surface. The conformations do not correspond to previous results from calculations at B3LYP/3-21G* level with a smaller cluster². The NH₂ stretching frequencies calculated at PM3 level for the five conformations range from 3360 cm⁻¹ to 3507 cm⁻¹ and come approximately 260 cm⁻¹ below the kaolinite OH stretchings in the spectrum, which is roughly in accordance with the

observed broad band in the spectrum. This band was suggested to be composed of four overlapping bands of NH stretchings from just one formamide molecule¹, but we suggest instead that NH stretchings from differently attached molecules must be involved. Unlike the observed spectrum, the calculated CO stretching frequencies for most of the conformations decrease upon intercalation. Observed bands at 1695 cm⁻¹ and 1674 cm⁻¹ thought to be due to NH₂ deformations from just one formamide molecule are also suggested to be due to NH₂ deformations from molecules differently attached to the siloxane surface.

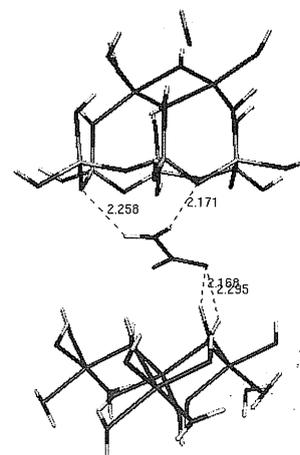


Figure 1. Conformation of intercalated formamide according to AM1 results.

Conclusions

The formamide molecule attaches to the kaolinite surfaces in multiple conformations, always with its plane tilted with respect to the interlayer surfaces. The splitting of infrared bands due to the formamide vibrations is attributed to vibrations from differently attached molecules.

Acknowledgments

CNPq

¹ Frost, R. L.; Kristof, J.; Horvath, E. and Klopogge, J. T. *Spectrochim. Acta. Part A* **2000**, *56*, 1191.

² Michalková, A.; Tunega, D.; and Nagy, L. T. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2002**, *581*, 37.

CÁLCULO E MEDIDA DA FORÇA DE OSCILADOR GENERALIZADO PARA ESTADOS DE VALÊNCIA DO TRANS-BUTADIENO.

Elmar de Oliveira Uhl¹ (PG), M. C. A. Lopes² (PQ), M. L. M. Rocco¹ (PQ), C. A. Lucas¹ (PQ), F. Napole¹ (PQ), H. Boechat-Roberty¹ (PQ), G. G. B de Souza¹ (PQ), Alexandre B. Rocha¹ (PQ), Carlos E. Bielschowsky¹ (PQ).

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

² Universidade Federal de Juiz de Fora.

Palavras Chave: Butadieno, estados excitados, força de oscilador, seção de choque.

Introdução

Determinamos resultados teóricos e experimentais para a Força de Oscilador Generalizada (FOG) para processos de excitação eletrônica do estado fundamental aos quatro estados excitados singlete de mais baixa energia do butadieno, bem como resultados teóricos para a Força de Oscilador Ótica (FOO).

A FOG foi calculada na primeira aproximação de Born¹, dada por²:

$$f(\mathbf{K}, \mathbf{E})_{0 \rightarrow \alpha} = \frac{2 \Delta E g_n}{4 \pi K^2} \int |\langle \psi_n | \sum_{j=1}^m e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}_j} | \psi_0 \rangle|^2 d\Omega$$

Onde ψ_n é função de onda da molécula no estado excitado, K o momento transferido, g_n a multiplicidade e ΔE a energia de excitação. As funções de onda e energias de excitação foram determinadas utilizando o programa GAMESS³. Em uma etapa posterior, estes são utilizados no cálculo da FOG, por meio do programa BORN, desenvolvido no nosso grupo.

Resultados e Discussão

A geometria do butadieno foi otimizada no nível MP2/6-311++G(d). As energias de excitação foram obtidas pelo método MCQDPT e as funções de onda do estado fundamental e dos estados excitados foram obtidas no nível SOCI, considerando apenas transições no espaço π .

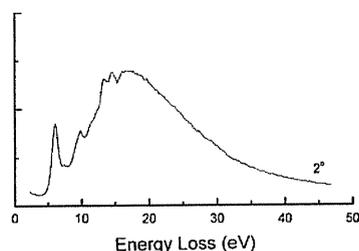


Figura 1. Espectro de perda de energia de elétrons.

Na figura 1, apresentamos o espectro experimental de perda de energia de elétrons obtido na energia de impacto de 1KeV. O espectro apresenta uma banda na faixa de perda de energia entre 5 e 8 eV que corresponde aos estados 2^1A_g , 1^1B_u , 1^1B_g e 1^1A_u .

Na figura 2 comparamos os resultados teóricos e experimentais para a FOG destas quatro transições. Esta figura mostra um excelente acordo entre os resultados teóricos e experimentais obtidos neste trabalho.

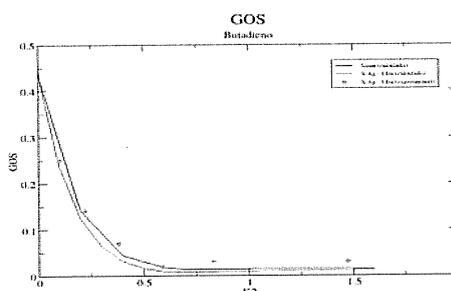


Figura 2. FOG teórica e experimental para transição aos quatro primeiros estados singletes do butadieno.

Conclusões

No presente trabalho foram obtidos resultados teóricos e experimentais para a Força de Oscilador Generalizada e resultados teóricos para a Força de Oscilador Ótica para processos de excitação eletrônica do estado fundamental aos quatro estados excitados singletes de mais energia do butadieno. Os resultados teóricos e experimentais para a FOG apresentam um excelente acordo.

Agradecimentos

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

¹ J. J. Sakurai "Modern Quantum Mechanics", Hardcover. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert,

² Alexandre Braga da Rocha "Intensidade de Transições Eletrônicas Em Sistemas Moleculares Calculada Dentro Ou Além da Aproximação Vertical" Tese de Doutorado, Departamento de Físico-Química (UFRJ).

³ M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.J.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery "General Atomic and Molecular Electronic Structure System" J.Comput.Chem. 14, 1347-1363(1993)

HOW DO PROTEINS TAKE UP THE HEAT?

Leandro Martínez (PQ), Igor Polikarpov (PQ), Munir S. Skaf* (PQ) (skaf@iqm.unicamp.br)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Keywords: Protein Thermal Diffusion, Signaling, Folding Stability, Thyroid Hormone Receptors, Nuclear Receptor

Introduction

The mechanisms by which kinetic energy perturbations are dissipated in protein structures are important for folding stability and signaling. It was observed that charged groups represent the fastest routes for energy dissipation, and that anisotropic, funnel-like mechanisms are responsible for relaxing the heme group in globins.^{1,2} Recently, a technique called Anisotropic Thermal Diffusion was proposed for the study of the heat propagation within a protein.³ Here we report a comprehensive analysis of the thermal diffusion mechanisms in Thyroid Hormone Receptors by an extensive exploration of the ATD technique. We explore pathways of thermal diffusion by heating each residue of the LBD of TRs independently, heating natural and isoform-selective ligands, and side-chain mutated residues. We are able to propose a general view of protein thermal diffusion pathways from a structural point of view, analyze the importance of particular side-chains and ligand-specific properties.

The proposed mechanisms show that the backbone is the most important wire for thermal energy diffusion and that charged residues are particularly important for these mechanisms. Furthermore, we show that not all charged residues are equally important and that their chemical nature determines their ability to diffuse heat. The mechanisms proposed here may be general for NRs and probably to other proteins as well.

Results and Discussion

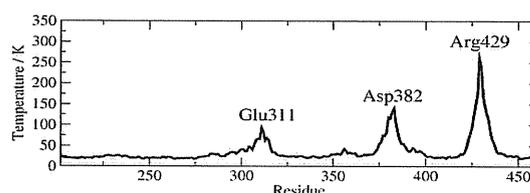
The protein structure is equilibrated to a temperature of 10K. Then, a single residue is instantaneously heated to 300K and kept at that temperature, by a temperature coupling method, through the whole simulations.³ The heat naturally diffuses to the protein structure. We compute the temperature of each residue during the simulation for each other residue of the protein being heated independently, providing a profile of heat diffusion as shown in Figure 1.

If one computes the average temperature of the protein after a given amount of time, we obtain a measure of the effectiveness of the heat flow from each residue to the rest of the protein. We then compute similar measures of this quantity but after mutating each amino-acid side chain to glycine. Thus we obtain, by difference, the importance of the residues side-chains to overall thermal diffusion.

We show that the mechanisms of thermal diffusion may be classified in three categories: 1) A direct diffusion through the covalently bonded chain, which appears to be uncorrelated with the chemical nature of the residue been heated. 2) The propagation through non-covalent bonds, particularly ones which are very close in the structure. 3) Propagation of heat along the covalent chain of the residues heated indirectly by mechanism 2.

Arginines are particularly important for non-bonded thermal diffusion in TRs, and this is related to the fact that they usually interact with the inner residues of the protein. The most important heat diffusers appear to be all functionally important residues, being most of them related to mutations found in the Thyroid Hormone Resistance Syndrome.

Figure 1. Thermal diffusion profile for single residue heating. Here, the Arg429 was heated.



Conclusions

The study of thermal diffusion provides insights into intramolecular signaling pathways and can be used for the identification of functionally important residues. The mechanisms of thermal diffusion here represent pathways of energy dissipation that may be generally important for protein folding stability.

Acknowledgements

We thank FAPESP, CAPES and CNPq for financial support.

¹Sagnella, D. E.; Straub, J. E.; Thirumalai, D. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 7702.

²Sagnella, D. E.; Straub, J. E. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 7057.

³Ota, N; Agard, D. *J. Mol. Biol.* **2005**, 351, 345.

WATER DYNAMICS IN CARBOHYDRATE SOLUTIONS

Milton T. Sonoda¹ (PQ), Érica T. Prates² (IC), Munir S. Skaf² (PQ) (skaf@iqm.unicamp.br)

¹Instituto de Física de São Carlos / USP. ²Instituto de Química – UNICAMP

Keywords: Water dynamics, biomolecules, carbohydrate solutions, hydrogen bonding dynamics.

Introduction

Water around biomolecular systems such as proteins, DNA, organic polymers (gels), phospholipid membranes, reverse micelles, and carbohydrate solutions, to name a few, may exhibit anomalous dynamics. Although the underlying physical origin of such behavior is not completely clear, it has been shown that charged or highly polar groups in the solute provide pinning sites which bind water and induces its slowing down. The dynamical behavior of saccharide aqueous solutions stems from the complex interplay between the water-sugar and sugar-sugar interactions, predominantly through H-bonding. For low concentrations, the water dynamics slows down linearly with increasing sugar content due to the attending availability of the carbohydrate hydroxyl groups. For concentrated solutions, the observed deviations from linearity have been attributed to the formation of solute clusters which, in turn, hamper the mobility of the water molecules.

In this work we present a Molecular Dynamics study of water-fructose systems ranging from nearly diluted (1 M) to concentrated (5 M) solutions to investigate structure, H-bonding, and dynamics.

Results and Discussion

We find that the solute tends to appear as scattered "isolated" molecules at low concentrations and as H-bonded clusters for less diluted solutions. The sugar cluster size distribution exhibits a sharp transition to a percolated cluster between 3.5 and 3.8M. The percolated cluster forms an intertwined network of H-bonded saccharides that imprisons water (Fig.1). For the dynamics, we find good agreement between simulation and experimental self-diffusion coefficients. Water librational dynamics is little affected by sugar concentration, whereas reorientational relaxation is described by a concentration-independent bulk-like component attributed to non-interfacial water molecules and a slower component (strongly concentration dependent) arising from interfacial solvent molecules and, hence, depends on the dynamics of the cluster structure itself. Analysis of H-bonding survival probability functions indicates

that the formation of carbohydrate clusters upon increasing concentration enhances the H-bond

life-time between molecules and slows down the entire system dynamics.

We find that multi-exponential or stretched-exponential fits alone cannot describe the H-bond survival probabilities for the entire post-librational time span of our data (0.1–100 ps), as opposed to a combined stretched-plus-biexponential function which provides excellent fits.

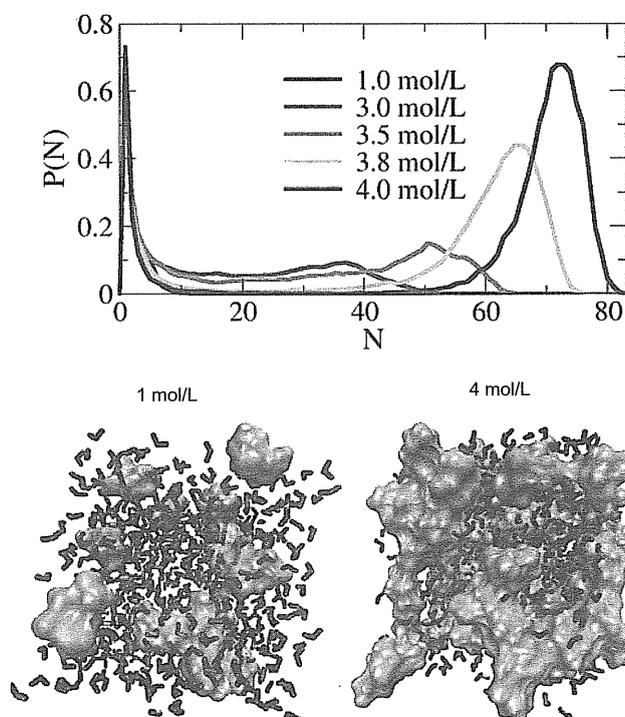


Figure 1. Sugar cluster size distribution shows a percolation transition around 3.8M.

Conclusions

Our results suggest that water dynamics in concentrated fructose solutions resembles in many ways that of protein hydration water. For concentrated solutions, the carbohydrates appear as a percolated cluster whose van der Waals surface establishes microheterogeneous regions of solvent entrapment. Water dynamics within these regions departs quite strongly from that of bulk water and is coupled to the dynamics of the sugar clusters.

Acknowledgements

We thank FAPESP and CNPq for financial support.

A NEW HYLLERAAS-LIKE APPROACH TO OBTAIN THE ENERGY LEVELS OF THE HELIUM ATOM

Deise T. Cavalcante (IC), Lidiane A. Camelo(IC), Leticia Negrão (IC), Daniel L. Nascimento(PQ), Antonio L. A. Fonseca (PQ)

alaf20@gmail.com

Institute of Physics
University of Brasília P. O. Box 04455
70919-970, Brasília, DF – Brazil

Palavras Chave: Hamilton-Jacobi equation, helium atom, Hylleraas-like approach

Introdução

It is well known that the Hylleraas[1] method is not appropriate for studying the excited states of the helium atom and it also does not determine the correct asymptotic behavior for the ground-state energy of the helium ion. In this work we revisited the helium atom problem through the Hamilton-Jacobi classical theory combined with the Sommerfeld quantization rule, using an equivalent eigenvalue differential equation to the integral Hylleraas equation.

Resultados e Discussão

In the present work we employed the formalism based in the non-relativistic Hamilton-Jacobi Equation developed in our previous work [2,3] to study two-body problems. It yields solutions to the equation of motion by solving the associated differential eigenvalue equation, using a Hylleraas-like approach.

We used approximated solutions for the state vectors which were obtained through the optimization of a trial solution made up by the product of one electron asymptotic solution times a power series in the three atomic variables. This power series is fitted by minimizing the square of the deviation function formed by the substitution of the trial function in the differential equation for the helium atom. Then, the result is integrated against the atomic coordinates. The solution of the extremum problem yields the energy eigenvalues and the corresponding power series coefficients for the approximated state vectors.

We hope this approach may be used in the calculations of many-electron atoms.

Conclusões

It is shown that our method is capable of reproducing the atomic ground-state and the excited binding energies for the helium atom. We have also obtained the exact asymptotic limit for the ground-state of the helium ion.

Agradecimentos

Acknowledgements

ALAF wishes to thank CNPq (Brazilian research agency) for his Research Grant and DLN acknowledges FUBRA

¹Hylleraas, E. A. Z. Physik **1929**, 54, 347.

²Nascimento, D. L.; Fonseca, A. L. A. Int. J. Quantum Chemistry **2006**, 106, 2779.

³Fonseca, A. L. A.; Nascimento D. L. Chap.5, pp.149 in Quantum Chemistry Research Trends (2007, Nova Science Publisher, N. Y.) In press

ACOPLAMENTO MAGNÉTICO EM METAL ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs) BASEADAS EM UNIDADES DE DICOBRE (II) BEZENOTRICARBOXILATOS (BTC)

Ana Paula Souza Santos*¹ (PG) e Ricardo Longo^{1,2} (PQ). *apaula.souzas@uol.com.br*.

¹PGMTR – UFPE – Av. Prof. Luiz Freire, s/n – Cidade Universitária – 50.740-901 – Recife, PE – Brasil.

²DQF – UFPE – Av. Prof. Luiz Freire, s/n – Cidade Universitária – 50.740-540 – Recife, PE – Brasil.

Palavras Chave: MOF, Acoplamento Magnético, HF, DFT.

Introdução

Devido a presença de um par de cobres II que se ligam a carboxilatos, como visto na Figura 1, a MOF $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ tem sido alvo de nossos estudos. Estes cobres acoplam magneticamente, o que pode ser medido experimentalmente, através de susceptibilidade magnética ou EPR, por exemplo. Como o valor do acoplamento magnético (J) varia de acordo com a molécula ligada ao metal, esta MOF pode agir como sensor magnético de gases.

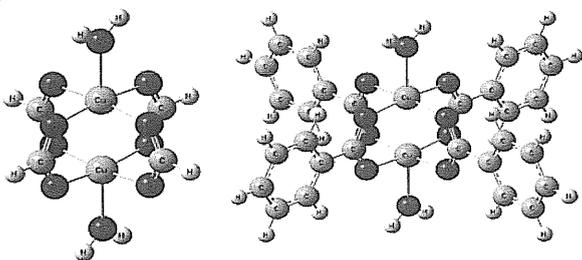


Figura 1. Sistemas modelos (1 e 2, respectivamente) representativos da MOF $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$.

Neste trabalho, usando os modelos apresentados na Figura 1, calculamos J através da aproximação de simetria quebrada, representada pela equação:

$$J = \frac{2(E_{BS} - E_{T'})}{1 + S_{ab}^2},$$

onde E_{BS} e $E_{T'}$ são, respectivamente, as energias de simetria quebrada e do tripleto contaminado, e S_{ab} é a integral de superposição que pode assumir três valores. Para J1, $S_{ab}=0$ (limite fortemente localizado); para J2, $S_{ab}=1-\rho_a$ (ρ_a é a densidade eletrônica em um dos centros magnéticos), e; para J3, $S_{ab}=1$ (limite fortemente deslocalizado).

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência sobre o J do nível computacional (Hartree-Fock ou DFT), do modelo empregado e da molécula de gás ligada aos metais (amônia, água e fosfina).

Resultados e Discussão

Os resultados preliminares mostram que os menores valores calculados para J foram obtidos ao nível HF. Para o Modelo 1, com a fosfina como ligante, temos $J_3=3,07 \text{ cm}^{-1}$, resultado 58 vezes menor que o calculado para o DFT PBE1PBE ($J_3=174,768 \text{ cm}^{-1}$). Os DFTs híbridos (B3LYP – $J_1=612,202 \text{ cm}^{-1}$ –, B3LYP* – $J_1=799,238 \text{ cm}^{-1}$ – e PBE1PBE – $J_1=503,65 \text{ cm}^{-1}$) apresentam J menores

que os DFTs puros (BLYP – $J_1=1685,52 \text{ cm}^{-1}$ – e PBE – $J_1=1782,66 \text{ cm}^{-1}$).

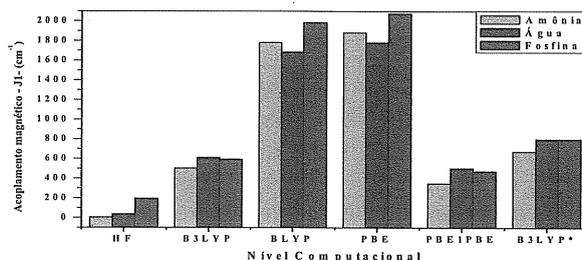


Figura 2. Gráfico do acoplamento magnético ($J_1 - \text{cm}^{-1}$) em função dos níveis computacionais para os ligantes amônia, água e fosfina.

Ao nível HF, o J calculado cresce à medida que diminui a força do campo do ligante. Já para os cálculos DFT, o J sempre é maior para a fosfina quando comparado com a amônia. No entanto, para os funcionais híbridos, a água aparece com os valores de J maiores que os encontrados para a fosfina. Uma inversão destes resultados para os funcionais puros.

Para avaliar a influência do sistema modelo sobre o J estão em andamento cálculos para o sistema modelo 2 e para a unidade secundária de construção da MOF obtida a partir de dados cristalográficos desta.

Conclusões

Os menores valores calculados para J foram obtidos ao nível HF. Os funcionais densidade híbridos apresentam J menores que os puros.

Quanto à força do campo ligante, ao nível HF, o J cresce à medida que esta diminui. Independente do nível computacional, o J sempre é maior para a fosfina quando comparado com a amônia. Para os funcionais híbridos, a água aparece com maiores valores de J que os encontrados para a fosfina. O inverso ocorre quando se trata de funcionais puros.

Agradecimentos

Ao CNPq.

UNDERSTANDING DIFFERENTIAL ACTIVATION OF ANGIOGENESIS RELATED PROTEINS

Bruno A. C. Horta* (PG) and Ricardo B. De Alencastro (PQ). bruno@iq.ufrj.br

LabMMol, Physical Organic Chemistry Group, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CT, Bloco A, lab. 609, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brazil.

keywords: Molecular dynamics, homology modeling, protein-protein interactions, VEGF, angiogenesis.

Introduction

Angiogenesis, the mechanism by which new blood vessels are formed from pre-existing ones, is involved in many physiological processes such as wound healing and ovulation. It is also induced in many pathological processes such as tumor growth and diabetic retinopathy. Thus, modulation of angiogenesis may provide alternative treatments for a vast number of diseases.^{1,2}

The angiogenesis signaling cascade is not fully understood, but it is well known that the vascular endothelial growth factor (VEGF) is its main regulator and inducer. VEGF is a member of the cystine knot superfamily of signaling proteins, which includes blood vessels regulators (VEGF (or VEGF-A), VEGF-B and PlGF (placental growth factor)), and also lymphatic vessels regulators (VEGF-C and -D). Each one of these proteins acts by differential activation of three tyrosine kinase receptors: VEGF receptor-1 (VEGFR-1), VEGFR-2 and VEGFR-3. VEGF activates receptors VEGFR-1 and -2; VEGF-B and PlGF activate VEGFR-1 only; and VEGF-C and -D activate VEGFR-2 and VEGFR-3.¹ X-ray crystal structures of VEGF and PlGF in complex with VEGFR-1 have shown how these growth factors interact with this receptor. Unfortunately, there are no available structural studies regarding the interactions between VEGF proteins with the other receptors.

In this work, we analyze a series of homology models and long (10 ns) molecular dynamics (MD) simulations in order to try to understand the structural and dynamical features that govern the differential activation of VEGF receptors.

Results and Discussion

We investigated the dynamical behavior of VEGF free in solution by MD. Results have shown that the internal motion of the protein is governed by a principal mode in which the motion of loops-1 and -3 (i.e. loops that include the most important residues for receptor binding) are coupled.³ We also carried out simulations of VEGF bound to peptide inhibitors in order to characterize the main interactions and to investigate the effects of binding on the structure and dynamics of VEGF.

A per residue analysis was performed to identify the most important residues for binding. Figure 2a shows the per residue electrostatic contribution and 2b

shows the VdW contribution. Although this analysis is based on the partition of a parametrized force-field, and thus is not reliable for quantitative assumptions, results are in good qualitative agreement with experimental mutagenesis data. This method is being used to extract the per residue interactions of other complexes. The most strong electrostatic interactions are shown in figure 2c. These are stable (figure 2d) complementary charged interactions which seem to play a role in receptor recognition. In this work, we also explore the dynamical effects of binding (results not shown).

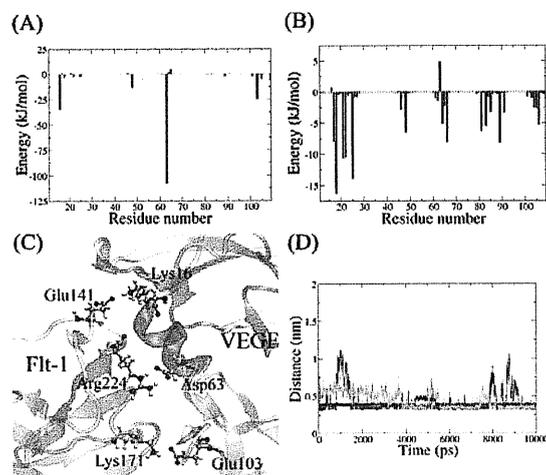


Figure 1. a. Electrostatic and b. VdW contribution per residue of VEGF to the entire Flt-1 group. c. Charged interactions between VEGF and Flt-1. d. distances between the pairs of residues Flt-1-Glu141 and VEGF-Lys16 (red), Flt-1-Arg224 and VEGF-Asp63 (black), and Flt-1-Lys171 and VEGF-Glu103 (green).

Conclusions

The overall results obtained until now indicate that the structures of VEGF and receptors are not significantly changed upon binding, but dynamics is somewhat affected, indicating that configurational entropy is possibly contributing to the binding free energy. The complementary charged interactions seem to be the key to the differential activation of VEGF receptors.

Acknowledgements

CNPq and FAPERJ

¹Ferrara, N.; Gerber, H.-P.; LeCouter, J. *Nat. Med.* **2003**, *9*, 669.

²Carmeliet, P. *Nature*, **2005**, *438*, 932.

³Horta, B. A. C.; Cirino, J. J. V. and De Alencastro, R. B. *Proteins*, **2007**, *67*, 517.

ESTABILIDADE RELATIVA E DESLOCAMENTO QUÍMICO DE ^{13}C DE UM INTERMEDIÁRIO RELEVANTE PARA A SÍNTESE DA CALISTEGINA B_2 .

Luis Maurício da Silva Soares (PG)*¹, José Walkimar de M. Carneiro (PQ)², Carlos Roberto Ribeiro Matos (PQ)¹, Raimundo Braz Filho (PQ)¹

¹ Pós-Graduação em Ciências Naturais, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF

² Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense – UFF

*(msoares@uenf.br)

Palavras Chave: *calistegina, carbeno, b3lyp, nmr.*

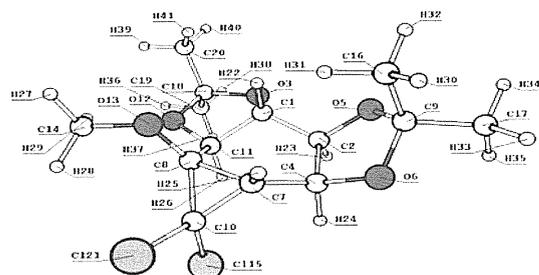
Introdução

A calistegina B_2 pertence a um grupo de alcalóides dos quais muitos de seus membros são potentes inibidores das enzimas glicosidases, possuindo potencial de utilização em, câncer², infecções virais¹ e em glicosíngolipidoses hereditárias (doença de Fabry)³. Neste trabalho abordamos um intermediário na rota de síntese da calistegina B_2 , calculando geometria, deslocamentos químicos de ^{13}C e reação de interesse com clorocarbeno.

Resultados e Discussão

A estrutura do composto, abaixo, e de seu estereoisômero, foi otimizada via DFT b3lyp/6-31G(d) e b3lyp/6-311+G(3df).

O confôrmero onde o anel ciclopropano encontra-se orientado em posição *anti* ao átomo de oxigênio 6 é mais estável que o confôrmero *sin* por 3,5 Kcal.mol⁻¹. As duas estruturas foram submetidas a cálculos dos deslocamentos químicos de ^{13}C utilizando o método b3lyp/6-311+G(d), os quais, quando comparados a dados experimentais, mostram desvios superiores a 20 ppm para o carbono ligado aos átomos de cloro. Em razão disto, decidimos calcular deslocamentos químicos de ^{13}C para o



sistema modelo 7,7-dicloronorcarano. Os resultados são mostrados na tabela 1. Em particular analisamos a diferença de deslocamento químico entre os carbonos α (ligados aos átomos de cloro) e β . Os deslocamentos químicos para os dois estereoisômeros são muito similares entre si.

Os desvios padrão em relação aos valores experimentais são 11,24 para o isômero *sin* e 11,14 para o isômero *anti*.

Otimização da geometria	RMN ^{13}C	$\Delta\delta$ * ppm
b3lyp/6-31G(d)	mpw1pw91/6-31G(d)	57,63
	mp2/6-31G(d)	50,53
b3lyp/6-311+G(3df)	mpw1pw91/6-31G(d)	53,76
	pbe1pbe/6-311+G(3df)	56,12
mpw1pw91/6-31G(d)	mpw1pw91/6-31G(d)	57,63
	mp2/6-31G(d)	38,42
	experimental	41,3

* $\Delta\delta$: diferença entre os deslocamentos químicos entre os carbonos α e β aos átomos de cloro do anel ciclopropano.

Observando os dados da tabela acima, é possível inferir que a otimização da geometria nos níveis b3lyp/6-31G(d) e mpw1pw91/6-31G(d), produziram resultados idênticos, o que demonstra certa correspondência para a qualidade do cálculo obtido. Embora o nível de cálculo utilizado para a otimização da geometria seja preponderante para a qualidade dos cálculos do deslocamento químico, o cálculo ao nível mp2/6-31G(d), apresentou resultados melhores mesmo quando se otimizou a geometria ao nível b3lyp/6-31G(d). O uso do nível b3lyp/6-311+G(3df) produziu melhores resultados que o nível b3lyp/6-31G(d) para a otimização da geometria.

Conclusões

O cálculo MP2 pode fornecer os deslocamentos químicos de boa qualidade, entretanto, para tal é necessário geometria otimizada pelo menos no nível b3lyp/6-311+G(d) ou mp2/6-31G(d). No nível b3lyp/6-311+G(d) o isômero de configuração *anti* é mais estável por 3,5 Kcal.mol⁻¹.

Agradecimentos

Capes, CNPQ, FAPERJ.

- Block, T.M., et al. "Secretion of human hepatitis-b virus is inhibited by the imino sugar N-butyldeoxynojirimycin". Proceedings of the National Academy of Sciences of USA, v.91, n.6, p.2235-2239, 1994.
- Dennis, J. W. "Effects of swainsonine and polyinosinic-polycytidylic acid on murine tumor-cell growth and metastasis". Cancer Research, v.60, n.10, p.5131-5136, 1986.
- Platt, F.M., et al. "Prevention of lysosomal storage in Tay-Sachs mice treated with N-butyldeoxynojirimycin". Science, v.276, n.5311, p.428-431, 1997.

ESTUDO TEÓRICO SOBRE O ÁCIDO BARBITÚRICO E O TIOBARBITÚRICO

Victor de S. Bonfim¹ (IC)*, José Roberto dos Santos Politi¹ (PQ).

1 – Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 4478 Brasília, DF, CEP 70919-910, Brasil.

e-mail: *victordsb@gmail.com

Palavras Chave: *Ab initio*, ácido barbitúrico, desprotonação, ácido tiobarbitúrico.

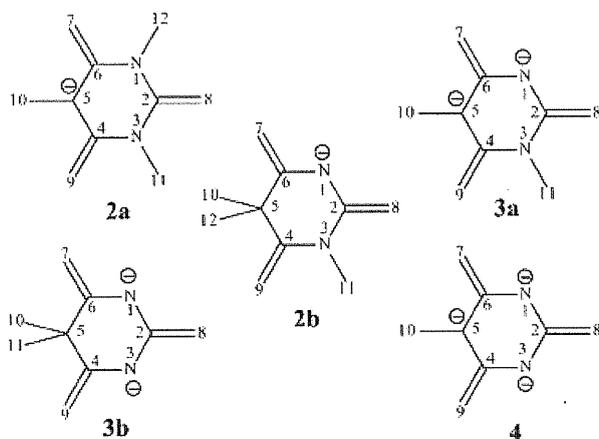
Introdução

O ácido barbitúrico (2,4,6-pirimidinatriona) tem grande importância farmacológica, sendo vários dos seus derivados empregados no tratamento do sistema nervoso central e periférico. Por sua vez, o ácido tiobarbitúrico (2,4,6-pirimidinatiodiona) e seus derivados apresentam ação farmacológica mais acentuada que a do ácido barbitúrico e dos barbituratos pelo caráter lipossolúvel que essa molécula adquire com a presença do enxofre em sua estrutura¹.

Neste trabalho são estudadas propriedades energéticas e estruturais do ácido barbitúrico e do ácido tiobarbitúrico por meio de cálculos *ab initio* RHF.

Resultados e Discussão

Figura 1. representação esquemática da molécula neutra e de cada ânion



A partir dos resultados de cálculos RHF com a função 6-311+G(3df) pôde-se obter as energias totais e as geometrias de equilíbrio para o ácido barbitúrico e seus ânions, que estão representados esquematicamente em 2a, 3a, 2b, 3b, e 4 (figura 1), bem como para o ácido tiobarbitúrico e seus respectivos ânions, dados pelas mesmas conformações.

A energia de desprotonação E^D dá uma idéia² da acidez de Brønsted de certo composto e é dada por:

$$E^D_n = E_n - E_{n-1}$$

Os cálculos de E^D (tabela 1) evidenciam como a perda de um primeiro H^+ é mais favorável que a de um 2º ou 3º, ao mesmo tempo em que sugerem que

é mais provável que o 1º próton a sair da molécula esteja ligado a C e não a N. Pode-se observar também que o ácido barbitúrico deve apresentar um caráter ácido menor que o do tiobarbitúrico.

As geometrias de equilíbrio obtidas com os cálculos permitem que comparações sejam feitas entre os dois ácidos, como o acompanhamento de mudanças no comprimento de uma mesma ligação com a desprotonação, conforme feito na tabela 2.

Tabela 1. valores de E^D (kJ/mol) para os ânions dos dois compostos

p/a*	2a	3a	2b	3b	4
8/O	416,343	911,517	451,332	900,248	867,059
8/S	377,699	845,250	418,117	856,733	288,192

* posição/átomo (figura 1).

Tabela 2. comprimentos de ligação (Å) N1-C2 para os dois compostos e seus ânions

p/a*	eutra	2a	3a	2b	3b	4
8/O	3,723	3,519	3,200	3,297	3,840	3,634
8/S	3,557	3,276	2,859	3,011	3,486	3,247

* posição/átomo (figura 1).

Comparando as seqüências de comprimentos de ligação descritas na tabela 2, percebe-se que nas mesmas etapas em que a ligação alonga-se ou encurta-se para o ácido barbitúrico, a sua equivalente no ácido tiobarbitúrico apresenta o mesmo comportamento.

Conclusões

Através deste trabalho foi possível o estudo das energias e das geometrias de equilíbrio do ácido barbitúrico, do tiobarbitúrico e dos respectivos ânions de cada um. Em termos de geometria, uma comparação com dados de literatura experimental³ para o ácido barbitúrico resulta em discrepância de no máximo 2% para comprimento de ligação e 2,4% para ângulo de ligação. Além disso, um estudo comparativo entre os dois ácidos para as propriedades estudadas indica um comportamento análogo do ácido tiobarbitúrico com relação ao barbitúrico, apesar do caráter ácido ser mais acentuado no ácido tiobarbitúrico.

Agradecimentos

CNPq, Funpe-UnB, PIC-UnB.

¹ Aspesi, G. H.; *Tese de Doutorado*, 2006, IQ-UnB

² Daskalova, L. I.; Binev, I.; *Int. J. Quantum. Chem.* 2006, 106, 6, 1338

³ Binev, Y. I.; Georgieva, M. K.; Novkova, S. I. *Spectrochim Acta A* 2003, 59, 3041.

ESTUDO TEÓRICO COMPARATIVO DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E CONFORMACIONAIS ENTRE DIFERENTES FRAGMENTOS DE MIOTOXINAS.

Antônio J. N. Fernandes^{1,2*} (PG), Maria C. dos Santos³ (PQ), Antônio F. C. Alcântara⁴ (PQ)

¹Laboratório de Bioinformática, CAM, UFAM; ²Departamento de Biologia, CSTB, UEA; ³Departamento de Biologia Parasitologia, ICB, UFAM; ⁴Departamento de Química, ICEX, UFMG (*antoniojnf@ufam.edu.br)

Palavras Chave: *Crotalus*, miotoxinas, cálculos teóricos sobre crotaminas.

Introdução

Um pequeno grupo de toxinas (miotoxinas) presentes em peçonhas *Crotalus sp.* (cascavéis) de sequências primária entre 38 a 43 resíduos de aminoácidos, com homologia superior a 70% e com diferenças nas atividades biológicas. Como características em comum, induzem efeitos mionecróticos. A miotoxina A e seus fragmentos contendo os resíduos 1-16, 7-22 e 25-42 induzem necrose no músculo esquelético de camundongos. No caso das miotoxinas I e II, isoladas de *C. v. concolor*, induzem lesões musculares na dose de 15 µg/g de peso animal. Essa indução a lesões musculares tem sido atribuída à ação despolarizante das miotoxinas sobre estruturas do canal de Na⁺, interferindo na permeabilidade celular das membranas. A crotamina leu(19) de *C. d. terrificus* é uma toxina fortemente básica (pI 9,51-9,73), onde efeitos tempo e dose-dependentes sugerem um mecanismo de atividade analgésica semelhante ao verificado para opióides, sendo 500 vezes mais potente, sobre base molecular, do que a morfina. As miotoxinas crotamina leu(19), crotamina ile(19), miotoxina, miotoxina a, chain a, miotoxina 4, miotoxina ii, miotoxina a5, peptídeo c, miotoxina 3, cam toxina, miotoxina i, miotoxina 2, miotoxina a1 apresentam diferentes atividades biológicas. No entanto, essas miotoxinas podem apresentar a seqüência KICLPP, VICLPP e KICTPP para o fragmento contendo os resíduos 16 a 21, a partir do alinhamento com a crotamina leu(19).

A fim de investigar efeitos estruturais que possam ser relacionados a diferenças de atividades dessas miotoxinas, neste trabalho foram realizadas otimizações de geometria e cálculos de propriedades químicas dos fragmentos 16-21. Esses cálculos foram realizados em nível B3LYP/32-1G* com efeito do solvente (água) pelo método SCRF em PCM empregando o programa Gaussian03[®] e alinhamento desses fragmentos pelo banco de dados ClustalW[®].

Resultados e Discussão

A análise dos orbitais moleculares dos três fragmentos mostra uma similaridade entre si quando são comparados os valores tanto de população orbital quanto de energia de seus orbitais HOMO. No entanto, os valores de população orbital e de energia do orbital

LUMO desses fragmentos apresentam variações significativas.

O mapa de superfície do orbital HOMO desses fragmentos (Figura 1) mostra uma similaridade entre os três fragmentos, com contribuição significativa do enxofre da cisteína 18. Nessa figura, as geometrias otimizadas desses fragmentos mostram-se como conformações diferentes, proporcionando especificidades em suas interações intramoleculares e intermoleculares.

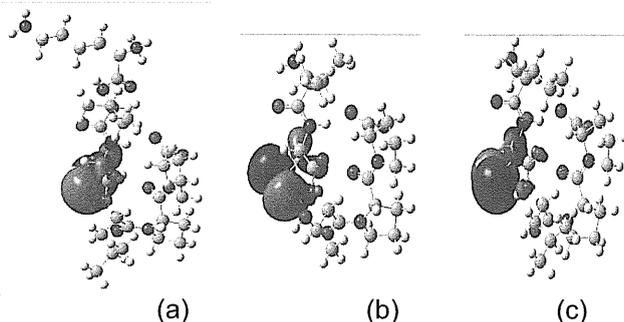


Figura 1. Mapa de superfície dos fragmentos (a) KICLPP, (b) VICLPP e (c) KICTPP, empregando cálculos B3LYP/3-21G* e considerando o efeito da água como solvente.

Conclusões

Pelos resultados teóricos obtidos, os três fragmentos apresentam propriedades eletrônicas diferentes somente no orbital LUMO, sugerindo que suas diferentes atividades biológicas podem ser relacionadas com suas propriedades eletrofílicas. Além disso, as geometrias otimizadas desses fragmentos são diferentes, não apresentando as mesmas especificidades em suas interações intra e intermoleculares que possam ser relacionadas com suas atividades biológicas.

Agradecimentos

UFAM, UEA e FAPEAM.

¹ M. Gonçalves, J.; Vieira, L. G.; *An. Acad. Bras. Ciênc.*, **1950**, 22, 141.

² Dos-Santos, M. C.; Tese de Doutorado; USP, São Paulo, 1993/72.

³ Mancini, A. C.; Soares, A. M.; Andriano-Escarso, S. H.; Faca, V. M.; *Toxicon*, **1998**, 36 (12), 1927.

⁴ Fernandes, A. J. N.; Dissertação de Mestrado; UFAM, Manaus, 2004.

⁵ Du, O.; Wei, D.; Chou, K. C.; *Peptides*, **2003**, 24, 1863.

⁶ Hoge, A. R.; Romano, S. A.; *Mem. Inst. Butantan*, **1972**, 36, 109.

⁷ Bjarnason, J.; Fox, J. W.; *J. Toxicol. Toxin Reviews*, **1988/89**, 7, 121.

TRANSITION STATE STRUCTURE, ENERGETIC, RATE CONSTANTS AND KINETIC ISOTOPE EFFECTS FOR THE $F(^2P) + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + HF$ REACTION

Orlando Roberto-Neto¹ (PQ)* (orlando@ieav.cta.br), Francisco B. C. Machado¹ (PQ)

¹ Divisão de Aerotermodinâmica e Hipersônica, Instituto de Estudos Avançados – São José dos Campos – SP.

² Departamento de Química - Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos – SP.

Palavras Chave: $F + C_2H_6$, energetic, rate constants.

Introduction

The hydrogen atom abstraction from hydrocarbons by fluorine is a key step in various processes that are relevant to combustion chemistry. One of these systems, include the $F + CH_4$ reaction which kinetics has been extensively explored in the last years.¹ The $F + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + HF$ reaction constitutes a natural extension of the $F + CH_4$ one, and is currently a challenging subject for both experimental and theoretical investigations. Experimental rate constants are measured by competitive methods using either the reaction of F atoms with CH_4 , or the reaction of F atoms with H_2 , and they give a low activation energy varying from 0.28 to 0.96 kcal/mol.² This reaction is very exothermic having an enthalpy of reaction at 0 K varying from 35.9 ± 0.5 to 37.8 ± 1 kcal/mol.³ There is just one previous theoretical work of this reaction, which values of the forward classical barrier height and the activation energy calculated with the MP4/6-31G(d)//MP2/6-31G(d) method are equal to 3.5 and 2.1 kcal/mol, respectively.⁴ This last quantity is overestimated in relation to experiment, 0.28 – 0.96 kcal/mol. In this work our target is to complement and improve calculations of the geometries, vibrational frequencies, reaction rates, and kinetic isotope effects of the $F(^2P) + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + HF$ abstraction reaction.

Results and Discussion

The MP2 and CCSD(T) methods and the cc-pVXZ (D, T, Q) basis sets of Dunning are employed to characterize the energies, geometries, and harmonic frequencies of the stationary states. Additionally, the extrapolation scheme of Halkier et al.⁵ is also used to estimate the energetic values at the complete basis set (CBS) limit. All studied open shell species are not severely contaminated by higher spin states, and they also show weak non-dynamic effects, in which the calculated values of the τ_1 diagnostic are smaller than 0.023. Thermal rate constants calculations were carried out with the IVTST-0 approach, in which Wigner and zero-curvature tunneling corrections are also included. As further care, the lowest-frequency vibration of transition state is treated as hindered internal rotation in the calculations of vibration-rotational partition functions.

Table Energetics in kcal/mol.

Method	ΔV_f^\ddagger	$\Delta V_f^\ddagger + ZPE$	ΔH_0
MP2/DZ	4.3	2.2	-28.8
MP2/TZ	2.6	1.0	-37.0
MP2/QZ	2.1	0.6	-39.5
CBS _{T-Q}	2.0	0.3	-41.3
CCSD(T)/DZ	-	-	-25.1
CCSD(T)/TZ	-	-	-32.5
CCSD(T)/QZ	-	-	-35.2
CBS _{T-Q}	-	-	-36.7
Exp. ^{2,3}		0.26	-35.9

Conclusions

We have carried out MP2 and CCSD(T) calculations of energies, equilibrium geometries, and harmonic frequencies of the stationary states for the $F + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + HF$ hydrogen abstraction reaction. MP2/cc-pVQZ calculations have predicted a bent transition structure with a $\angle CHF$ angle equal to 159.0° . CCSD(T)/cc-pVQZ and CBS_{T-Q} calculations give values of the enthalpies of reaction at 0 K of -35.5 and -36.7 kcal/mol, in close agreement with the experimental value of 35.9 ± 0.5 kcal/mol. At 300 K, the ratio of experimental and theoretical rate constants is only 1.3, thus indicating that the IVTST-0 method is a reliable approach to describe this reactional system.

Acknowledgments

CNPq, FAPESP, ITA-CTA.

¹ Roberto-Neto, O.; Machado, F. B. C.; Ornellas, F. R., *Chem. Phys.* **2005**, 315, 27.

² Persky, A., *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 298, 390.

³ Berkowitz, J.; Ellison, G. B.; Gutman, D. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2744.

⁴ Bottoni, A.; Poggi, G., *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **1995**, 337, 161.

⁵ Halkier, A.; Helgaker, T.; Jørgensen, W.; Klopper, W.; Koch, H.; Olsen, J.; Wilson, A. K., *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 45.

SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL ELÁSTICA DA INTERAÇÃO DE ELÉTRONS DE ENERGIAS INTERMEDIÁRIAS COM MOLÉCULAS DE METANOL

Ivana P. Sanches⁽¹⁾ * (PQ), Renato T. Sugohara⁽²⁾ (PG), Ione Iga⁽¹⁾ (PQ).

*ivanapsanches@yahoo.com.br.

(1) Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química

(2) Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física

Palavras Chave: metanol, seção de choque, fluxo relativo

Introdução

A descoberta de álcoois simples nos espaços interestelares e na atmosfera dos planetas em nosso sistema solar provocou o interesse de estudos de seção de choque para essas moléculas. Na literatura são escassas as medidas para essas moléculas¹.

Sabemos que os elétrons podem ativar os estados excitados da molécula, tanto rotacional, vibracional quanto eletrônico e também podem ser capturados pelas moléculas formando ânions de vida transitória. Tanto os processos de excitação como de capturas podem resultar em dissociação. Um conceito fundamental nos processos de colisão entre partículas é certamente a Seção de Choque (SC), pois ela fornece as probabilidades respectivas de transição das partículas envolvidas aos estados finais possíveis, pós-colisão. Portanto, o conhecimento preciso da SC para cada canal de colisão é de grande importância.

Por esta razão, neste trabalho damos enfoque à molécula de metanol, onde através da técnica do fluxo relativo², realizamos medidas de seção de choque elástica absoluta para energias intermediárias dos elétrons incidentes. Os resultados são comparados ao Modelo dos Átomos Independentes (MAI)³.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 apresentamos o gráfico da SCDE para o metanol, onde estão representados os valores experimentais normalizados ao MAI para energia de 500 eV e ângulos de $\sim 3^\circ$ a 130° .

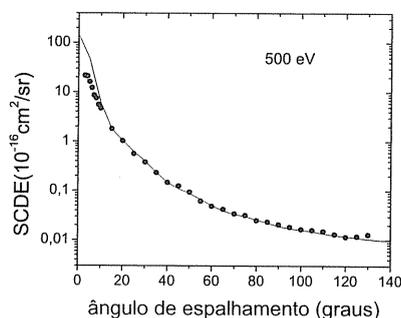


Figura 1. SCDE elétron-metanol. Círculos pretos: medidas experimentais normalizadas, linha cheia: cálculo teórico do MAI para energia de 500 eV.

Observamos em geral, uma excelente concordância quanto à tendência experimental e o teórico. Para as energias menores (100 eV e 200 eV) a concordância é razoável, como será mostrado no Simpósio. É importante frisar que na Figura 1 está sendo avaliado apenas o formato da curva, uma vez que os valores foram normalizados. Valores absolutos obtidos pela técnica de fluxos relativos para 500 eV e outras energias no intervalo de 200 e 1000 eV serão mostrados e discutidos no Simpósio.

Conclusões

Os estudos realizados até o momento permitem concluir que há uma concordância qualitativa entre os valores experimentais e calculados pelo MAI. A avaliação quantitativa está em andamento e será discutida no simpósio.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES

¹ Rejoub, R.; Morton, C.D.; Lindsay, B. J., Stebbings, R. F. *J. Chem. Phys.* **118**, 4, 2003.

² Srivastava S. K., Chutjian A., Trajmar S. *J. Chem. Phys.* **63** 1975.

³ Mozejko P., Sanche L., *Radiat. Phys. Chem.* **73** 2005.

MEDIDAS DE SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL ELÁSTICA DA INTERAÇÃO DE ELÉTRONS COM ENERGIA DE 200 – 1000 eV ETANOL EM FASE GASOSA

Renato T. Sugohara¹ * (PG), Ivana P. Sanches² (PQ), Ione Iga² (PQ).

* sugohara@df.ufscar.br.

¹ Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Física

² Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química

Seção de Choque, Etanol, Elétrons, Energia, Impacto.

Introdução

No Brasil vem ocorrendo uma crescente produção e consumo de etanol, e conseqüente aumento de sua emissão na atmosfera, pela sua demanda como combustível alternativo ao petróleo. A identificação dos possíveis efeitos desta molécula e respectivos fragmentos no meio ambiente carece ainda de mecanismos de elucidação. A tentativa de entender e mitigar os efeitos desse composto depende ainda de vários tipos de estudos de natureza fundamental tais como formação de íons, radicais, reações íon-molécula, etc. As colisões entre elétrons e moléculas contribuem para formar espécies iônicas, excitadas e radicais livres atuantes e que são determinantes para as transformações químicas no meio. As seções de choque são então, importantes dados de entrada para este tipo de modelamento. Como um passo nessa direção serão medidos valores de Seção de Choque Diferencial Elástica (SCDE). A determinação de valores absolutos será feita pela aplicação da Técnica de Fluxos Relativos^[1] (TFR) e será utilizado como comparação teórica o Modelo dos Átomos Independentes^[2] (MAI).

Resultados e Discussão

Utilizando o equipamento desenvolvido no DQ-UFSCar, realizam-se as medidas de espalhamento de elétrons em função dos ângulos. A figura a seguir mostra a curva da SCDE da interação $e^- - C_2H_5OH$ em função dos ângulos de espalhamento ($\sim 3^\circ - 130^\circ$) com energia incidente de 500 eV e normalizada com o MAI.

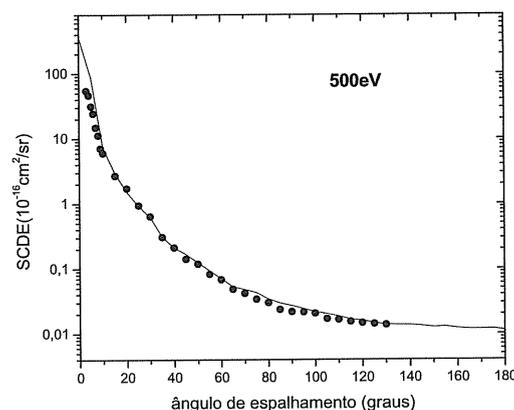


Figura 1. Comparação de valores experimentais de SCDE do Etanol (Círculos pretos) que foram normalizadas ao MAI (Linha sólida) para energia de impacto de 500 eV.

Através da figura pode-se observar uma boa concordância quanto à tendência dos valores experimentais com o formato da curva teórica. Valores absolutos de SCDE serão obtidos e dados de SCDE para as demais energias de impacto (200 - 1000eV) serão mostrados no simpósio.

Conclusões

Os estudos realizados até o momento permitem concluir que há uma concordância qualitativa entre os valores experimentais e calculados pelo MAI. A avaliação quantitativa está em andamento e será discutida no simpósio.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ Srivastava S. K., Chutjian A., Trajmar S., *J. Chem. Phys.* **63** 1975.

² Mozejko P., Sanche L., *Radiat. Phys. Chem.* **73** 2005.

QSAR MULTIVARIADO DE UM CONJUNTO DE COMPOSTOS COM ATIVIDADE ANTIMALÁRICA

Flávia da Silva Pereira (PG), Kerly Fernanda Mesquita Pasqualoto (PQ), Márcia Miguel Castro*.
marcia@iqm.unicamp.br

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

Palavras Chave: Malária, Artemisinina, QSAR, PLS

Introdução

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a malária tornou-se um problema de saúde pública em 90 países, nos quais cerca de 2,4 bilhões de pessoas, ou seja, cerca de 40% da população mundial convivem com os riscos de contágio.¹ A OMS determinou prioritário o desenvolvimento de esquizotocidas sanguíneos de ação rápida, derivados da artemisinina (Figura1), ao tratamento da forma grave de malária e, também, ao controle de cepas multirresistentes de *P. falciparum*.

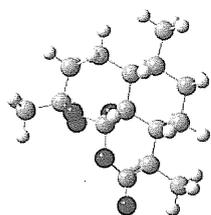


Figura1. Estrutura molecular da artemisinina.

Estudos de QSAR (Quantitative Structure Activity Relationships) relacionam estrutura e atividade de conjuntos de compostos, considerando descritores eletrônicos, hidrofóbicos e estéricos. O presente estudo tem como finalidade aplicar a metodologia QSAR a um conjunto de derivados da artemisinina. O fármaco de referência também foi incluído na análise.

Resultados e Discussão

Estudo preliminar foi realizado com 30 compostos, ensaiados sob um mesmo protocolo farmacológico. Os compostos foram desenhados considerando como referência as coordenadas da estrutura da artemisinina (CSD versão 1.9). Os métodos empregados na otimização da geometria dos compostos foram mecânica molecular (MM+), semi-empírico (AM1) e método Hartree-Fock, com os conjuntos de bases: HF/3-21G e HF/6-31G.

Os dados de atividade dos análogos foram obtidos utilizando a artemisinina como referência,² a partir da seguinte relação:

Log Atividade Relativa (LogRA) =

$$\log \left[\left(\frac{IC_{50} \text{ ARTEMISININA}}{IC_{50} \text{ ANALOGO}} \right)^X \left(\frac{MM \text{ ANALOGO}}{M.M. \text{ ARTEMISININA}} \right) \right]_{100}$$

Descritores estruturais (distância de ligação, ângulos de ligação e diedros), eletrônicos (HOMO, LUMO, cargas, polarizabilidade entre outros) e topológicos (Balaban, Randić entre outros) foram

calculados e utilizados como variáveis independentes na construção do modelo. O melhor modelo, construído com o conjunto de treinamento (N=24), apresentou três variáveis latentes com 57,8% de informação total do sistema, valor de SEVC = 0,44, Rval = 0,65 e Rcal = 0,81. O modelo apresentou 3 amostras atípicas. O conjunto de validação externa (N=3) apresentou um erro de previsão satisfatório, semelhante ao do modelo.

A seleção dos descritores foi realizada com base no coeficiente de regressão (programa PIROUETTE)³ e no significado físico de tais variáveis em relação à atividade biológica. Os descritores mais representativos ao modelo estão apresentados na equação abaixo:

$$\text{LogRA} = -0,24\mu + 0,61\text{Eel} + 0,27 \text{LUMO} - 0,38 \pi R - 0,35 \text{BALABAN} - 0,39 \text{nH} + 0,26 \text{qO1} - 0,26 \text{qC9} + 0,30 \text{O3-C10} - 0,28 \text{D(O1C9O3C10)}$$

Considerando o modelo obtido, os descritores que contribuem favoravelmente à atividade são: Eel, LUMO, qO1 e O3-C1, que são descritores eletrônicos e estruturais (distância). Os demais são desfavoráveis à atividade do sistema investigado.

Como perspectiva, outros compostos serão incluídos no conjunto, além de outros descritores (descritores termodinâmicos), a fim de extrair informações mais relevantes. Além disso, outra metodologia de otimização na construção de modelos será empregada (algoritmo de aproximação da função genética, GFA, Genetic Function Approximation).⁴

Conclusões

O estudo preliminar forneceu modelo robusto, com destaque aos descritores eletrônicos e estruturais. O modelo final será construído com inclusão de novos compostos e descritores termodinâmicos. A metodologia de algoritmo genético (GFA) também será utilizada na otimização da construção dos modelos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPESP.

¹ Krungkrai, S.R.; DelFraino, B.J.; Smiley, J.A.; Prapunwattana, P.; Mitamura, T.; Horii, T.; and Krungkrai, J, *Biochemistry*, 2005, 44, 1643.

² Lisgarten, J.N.; Potter, B.S.; Bantuzeko, C.; Palmer, R.A., *J. Chem. Cryst.*, 1998, 28, 539.

³ PIROUETTE 3.01, INFOMETRIX, INC; Woodinville, WA, 2001.

⁴ Rogers, D.; Hopfinger, A.J., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1994, 34, 854.

INTERAÇÕES DE PRILOCAÍNA COM BICAMADAS DE FOSFOLIPÍDIOS

Mônica Pickholz^a*(PQ), Leonardo Fernandes Fraceto^{a,b}(PQ), Eneida de Paula^a(PQ)

*monik@ifi.unicamp.br

^aDepartamento de Bioquímica, Instituto de Biologia / Universidade Estadual de Campinas, SP, Brazil.

^bDepartamento de Bioquímica, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Sorocaba, SP, Brazil

Palavras Chave: Prilocaine, POPC, molecular dynamics, local anesthetics.

Introdução

Os anestésicos são substâncias capazes de induzir alívio de dor. Enquanto anestésicos gerais agem nas sinapses, os anestésicos locais (AL) atuam diretamente nos neurônios, interrompendo a transmissão do estímulo nervoso – e a sensibilidade à dor – entre terminações (nociceptores) e o cérebro. Por serem moléculas anfifílicas, os anestésicos locais têm grande afinidade pela membrana celular. Assim, o estudo da interação de AL com biomembranas tem por finalidade entender o mecanismo de ação destes fármacos, para melhorar a eficácia dos mesmos e minimizar seus efeitos colaterais através do desenho racional de novos compostos com atividade anestésica ou através da veiculação (*drug-delivery*) de AL de uso consagrado utilizando, por exemplo, lipossomas.ⁱ

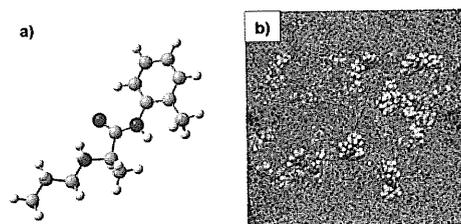
Neste trabalho, investigamos a interação da prilocaína (PLC), um anestésico local amplamente utilizado em odontologia, com membranas modelo de palmitoil-olei-fosfatidilcolina (POPC) mediante simulações de Dinâmica Molecular (DM).

Resultados e Discussão

A PLC é um anestésico local pertencente ao grupo das aminoamidas, possuindo um pKa de 7.9, assim a pH fisiológico pode se encontrar ambas formas a neutra e a protonada.

Inicialmente, realizamos otimizações de geometria da prilocaína neutra e protonada (vide Figura 1a), utilizando a Teoria de Funcional de Densidade (DFT) com o funcional B3LYP e a base 6-311G**, que foram subsequentemente utilizados para as parametrizações dos potenciais intramoleculares. Para as simulações de DM é preciso conhecer as cargas parciais de cada um dos átomos da molécula. Com esse propósito, usamos métodos que produzem cargas atômicas parciais para ajustar o potencial eletrostático de acordo com o esquema de Merz-Singh-Kollman (MK), no nível de teoria HF/6-31G*.

Figura 1: a) Estrutura da Prilocaína protonada e b) Instantânea da bicamada de POPC (cinza) contendo PLC.



A seguir, realizamos simulações de DM de prilocaína em bicamadas de POPC onde tanto os lipídios, quanto a prilocaína e água foram levados em conta explicitamente. As estruturas iniciais foram construídas utilizando-se o pacote packmol.ⁱⁱ O sistema consta de 198 lipídios, 5940 moléculas de água e 66 de PLC (vide Figura 1b). Investigamos os dois estados de ionização da droga para uma razão molar PLC:lipídio de 1:3. As simulações foram feitas a uma temperatura de 303K usando o ensemble NPT. Foram calculadas diferentes propriedades estruturais e dinâmicas do sistema como parâmetros de ordem, perfil de densidade eletrônica, coeficiente de difusão dos lipídios, etc.

Conclusões

Os resultados indicam que a PLC protonada localiza-se predominantemente na interface cabeça polar de lipídio-água, enquanto que a PLC neutra insere-se mais profundamente na região hidrofóbica da bicamada.

Agradecimentos

A FAPESP pelo apoio financeiro.

ⁱ L.F. Fraceto and E. de Paula; *Quim. Nova* **2004**, *207*, 66.

ⁱⁱ J. M. Martínez and L. Martínez., *Journal of Computational Chemistry*, **2003**, *24*, 819.

ESTUDO AB INITIO DA PEROVSKITA YTiO_3

Marcos Antonio Barros dos Santos^{1*} (PG); Raimundo D. P. Ferreira¹ (PG); Márcio S. Farias¹ (PG); Jardel P. Barbosa¹ (PG); Antonio F. de Figueiredo¹ (PG); José C. Pinheiro¹ (PQ); Oswaldo Treu-Filho² (PQ); Rogério T. Kondo³ (PQ). E-mail: mbsantos@ufpa.br

1. Laboratório de Química Teórica e Computacional, Depto. de Química, UFPA, Belém - PA, Amazônia, Brasil.

2. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista - CP 335, 14800-900, Araraquara-SP, Brasil.

3. Seção de Suporte, Centro de Informática de São Carlos- USP, CP 13560-970, São Carlos - SP, Brasil.

Palavras Chave: Perovskita YTiO_3 , Método CGHF, Efeito Piezoelétrico.

Introdução

Em estudos anteriores, Pinheiro e Colaboradores^{1, 2, 3} investigaram o efeito piezoelétrico nas perovskitas LaFeO_3 , LaNiO_3 e BaTiO_3 . Neste trabalho aplicamos a teoria Hartree-Fock Roothaan (HFR) para investigar a piezoelectricidade em Titanato de Ítrio (YTiO_3). Inicialmente, o método Coordenada Geradora Hartree-Fock (CGHF) foi utilizado como critério de escolha dos conjuntos de bases gaussianas estendidas para os átomos de Oxigênio (24s14p), Titânio (30s19p14d) e Ítrio (30s21p16d), todos no estado fundamental, e em seguida contraídos para 5s4p, 10s6p3d e 15s9p6d, respectivamente, a fim de calcular a energia total, ϵ_{HOMO} e $\epsilon_{\text{HOMO}-1}$ dos fragmentos diatômicos ${}^2\text{TiO}^{1+}$ e ${}^1\text{YO}^{1+}$ afim de avaliar a qualidade dos conjuntos de bases em cálculos moleculares.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para os conjuntos de bases estendidas para O (${}^3\text{P}$), Ti (${}^3\text{F}$) e Y (${}^2\text{D}$) apresentam desvios de $1,90 \times 10^{-6}$, $2,14 \times 10^{-5}$ e $3,80 \times 10^{-2}$ hartree, respectivamente, quando comparados com os valores HF-Numérico. Os conjuntos de bases gaussianas contraídas em comparação com as bases estendidas apresentam diferenças de $2,76 \times 10^{-3}$, $4,80 \times 10^{-3}$ e $1,00 \times 10^{-2}$ hartree, respectivamente, evidenciando a qualidade dos conjuntos de bases.

A seguinte estratégia foi utilizada no trabalho: (1) Otimizou-se a geometria do fragmento $[\text{YTiO}_3]_2$; (2) com a geometria do fragmento otimizada, cálculos "single point" para o Ti^{4+} nas posições a, b, c e d (corresponde ao encurtamento das ligações $\text{Ti}_1\text{-O}_3$, $\text{Ti}_1\text{-O}_4$ e $\text{Ti}_2\text{-O}_4$ de 0,005 Å) foram desenvolvidos no nível HFR (Figura 1). Este procedimento permite simular as condições necessárias para a existência do efeito piezoelétrico em perovskitas.

Os comprimentos de ligação em Angström dos fragmentos diatômicos ${}^2\text{TiO}^{1+}$ e ${}^1\text{YO}^{1+}$ obtidos pela otimização do YTiO_3 estão de acordo com os valores experimentais reportados na literatura, pois apresentam desvios da ordem de 10^{-2} Å. No fragmento $[\text{YTiO}_3]_2$, quando Ti^{4+} encontra-se nas

posições **b** ($1,11 \times 10^{-2}$ hartree) e **c** ($8,13 \times 10^{-3}$ hartree), este é e mais estável do que na posição **a**,

evidenciando que o íon Ti^{4+} não apresenta centrossimetria.

Na Figura 1, quando Ti^{4+} sofre deslocamento da posição **a** para **b**, verifica-se a diminuição das cargas nos átomos O_2 , O_3 e O_5 e aumento nas cargas nos átomos Ti_1 , Y_1 , Y_2 , O_1 , O_4 e O_6 . Por outro lado, quando Ti^{4+} é deslocado de **a** para **c**, nota-se que a diminuição das cargas em Y_2 , O_2 , O_3 , O_5 e O_6 e um aumento de cargas nos átomos Ti_1 , Y_1 , O_1 e O_4 . Portanto, é razoável supor que YTiO_3 não apresenta propriedades piezoelétricas.

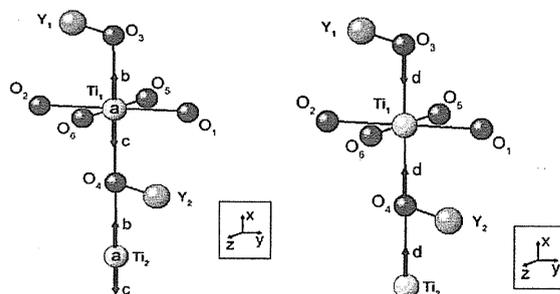


Figura 1: Fragmento octaédrico $[\text{YTiO}_3]_2$

Conclusões

Pelo estudo teórico do fragmento $[\text{YTiO}_3]_2$, podemos sugerir que o material não apresenta o efeito piezoelétrico, pois ao ser submetido a um "stress" mecânico, não sofre polarização; além do íon Ti^{4+} não ser centrossimétrico.

Agradecimentos

CAPES/CNPq.

¹ Pinheiro, J.C.; Santos, C.C.; Barbosa, J.P.; dos Santos, M.A.B.; Lira, F.A.M.; Cardoso, F.J.B.; Treu-Filho, O.; Kondo, R.T. *Computational Materials Science*. **2007**, 39, 713-717.

² Pinheiro, J. C.; Farias, M. S., dos Santos, M. A.B., Lobato, M. S., Figueiredo, A. F., Barbosa, J. P., Ferreira, J. E.V., Costa, E. B., Ferreira, R. D. P., *Materials Science: An Indian Journal*. **2** (6) **2006**.

³ Treu Filho, O.; Pinheiro, J.C.; Kondo, R.T. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2004**, 671, 71-75.

INVESTIGAÇÃO COMPUTACIONAL DA PIEZOELETRICIDADE NA PEROVSKITA $GdFeO_3$

Marcos Antonio Barros dos Santos^{1*} (PG); Antonio F. de Figueiredo¹ (PG); José C. Pinheiro¹ (PQ); Oswaldo Treu-Filho² (PQ); Rogério T. Kondo³ (PQ). E-mail: mbsantos@ufpa.br

1. Laboratório de Química Teórica e Computacional, Depto. de Química, UFPA, Belém - PA, Amazônia, Brasil.

2. Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista - CP 335, 14800-900, Araraquara-SP, Brasil.

3. Secção de Suporte, Centro de Informática de São Carlos- USP, CP 13560-970, São Carlos - SP, Brasil.

Palavras Chave: Piezoelectricidade, Método CGHF, Perovskita $GdFeO_3$.

Introdução

A aplicação da Química Computacional em Ciência dos Materiais é cada vez mais crescente em virtude da possibilidade de construir modelos para se fazer previsões do que ocorre em laboratório. Os compostos piezoelétricos têm atraído grande interesse por vários pesquisadores em virtude de oferecerem vantagens nas mais diversas aplicações tecnológicas. De uma forma geral o efeito piezoelétrico é a habilidade dos cristais em gerar uma tensão em resposta a um stress mecânico^{1, 2}.

O objetivo deste trabalho é investigar o efeito piezoelétrico na perovskita $GdFeO_3$ com ajuda da teoria Hartree-Fock Roothaan (HFR). O método Coordenada Geradora Hartree-Fock (CGHF) foi utilizado para construção de conjuntos de bases gaussianas 24s13p (O), 29s17p12d (Fe) e 32s22p16d10f (Gd) no estado fundamental, que foram posteriormente contraídos para 4s2p, 12s6p5d e 19s12p8d4f, e usados para estudar as propriedades eletrônicas em $GdFeO_3$.

Resultados e Discussão

Os resultados mostram que os conjuntos de bases estendidas para O (³P), Fe (³D) e Gd (³D) são de excelente qualidade, pois apresentam desvios na energia de $2,95 \times 10^{-6}$, $8,00 \times 10^{-5}$ e $1,58 \times 10^{-2}$ hartree, respectivamente, em relação aos valores Hartree-Fock Numérico.

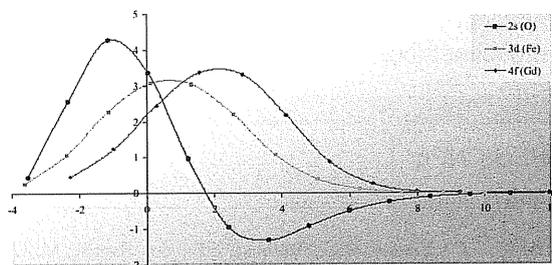


Figura 1: Funções Peso para O, Fe e Gd

A Figura 1 mostra o gráfico das funções peso para as simetria 2s (O), 3d (Fe) e 4f (Gd). As bases gaussianas contraídas quando comparadas com as bases estendidas apresentaram desvios de $2,32 \times 10^{-3}$, $1,06 \times 10^{-3}$ e $2,53 \times 10^{-1}$ hartree, respectivamente.

Para avaliação da qualidade das bases contraídas em cálculos moleculares, foram realizados cálculos da energia total e dos orbitais (HOMO e HOMO-1) nos fragmentos $^1GdO^+$ e $^1FeO^+$, com estado eletrônico $^1\Sigma_g$, em nível HFR. Os resultados apresentaram desvios na ordem de 10^{-3} hartree, evidenciando a qualidade das bases contraídas em cálculos moleculares. Finalmente, os conjuntos de bases contraídos foram suplementados com funções de polarização e difusa para serem utilizados em cálculos moleculares para investigar a piezoelectricidade no fragmento $[GdFeO_3]_2$ (Figura 2).

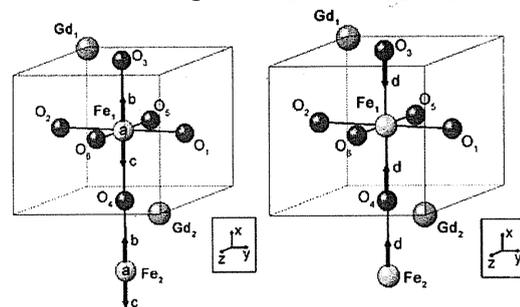


Figura 2: Fragmento $GdFeO_3$

Conclusões

As propriedades calculadas foram momento de dipolo, energia total e cargas atômicas, que ao serem analisadas evidenciaram que no fragmento $[GdFeO_3]_2$ o íon Fe^{3+} apresenta a condição de não centrossimetria além de polarizar quando submetido a um "stress" mecânico. Portanto, é possível prever que a perovskita $[GdFeO_3]_2$ apresenta o efeito piezoelétrico.

Agradecimentos

CAPES/CNPq.

¹ Pinheiro, J.C.; Santos, C.C.; Barbosa, J.P.; dos Santos, M.A.B.; Lira, F.A.M.; Cardoso, F.J.B.; Treu-Filho, O.; Kondo, R.T. *Computational Materials Science*. 2007, 39, 713-717.

² Pinheiro, J. C.; Farias, M. S., dos Santos, M. A.B., Lobato, M. S., Figueiredo, A. F., Barbosa, J. P., Ferreira, J. E.V., Costa, E. B., Ferreira, R. D. P., *Materials Science: An Indian Journal*. 2 (6) 2006.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF Ar_nH_2O VAN DER WAALS COMPLEXES BASED ON A NONRIGID POTENTIAL SURFACE.

Emílio Borges (PG), Gilmar.G.Ferreira (PG), João.P.Braga* (PQ)

*jpbraga@ufmg.br

Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas (ICEX) Universidade Federal de Minas Gerais .

Key Words: Ar_nH_2O van der Waals complexes, Molecular dynamics

Introduction

Particular attention has been devoted to van der Waals complexes of molecular species bounded to rare-gas atoms since these species are prototypes for the description of weak chemical interactions¹.

Unfortunately, the determination of geometries to intermediate systems presents a very complex problem in the cluster sciences since the number of local minima on the potential energy hyper-surface grows exponentially with an increasing in the cluster size, even for simple pair potentials.

In the present work, the stable structures and minima energies of H_2O-Ar_n ($n=1-18$) clusters are determined. Molecular vibrational relaxation effects are considered because a non-rigid intramolecular potential surface together with a pairwise-additive intermolecular potential are used in the simulation.

Results and Discussion

In a first step, the H_2O molecule is centralized into a cubic box with edges of 14 Å. Cartesian coordinates for the first argon are randomly generated into this box. For each set of coordinates generated in the phase space, the potential energy is calculated. If another set of coordinates presents a lower energy potential energy, this configuration replace the before. A million different random configurations for the argon atom are tested in this process and the lower potential energy founded is recorded as a local minimum. The correspondent coordinates are taken as preliminary structure which is used in a second step as initial condition for the Hamilton equations that are integrated. The structure founded in the final of the integration corresponds to the global minima for the potential energy². The minima structures for the $Ar-H_2O$ van der Waals complexes are shown in figure 1. Also the size dependence for the atomic binding energy, presented in figure 2, shows the more stable structures for the system. A direct relation between symmetry and stability can be observed.

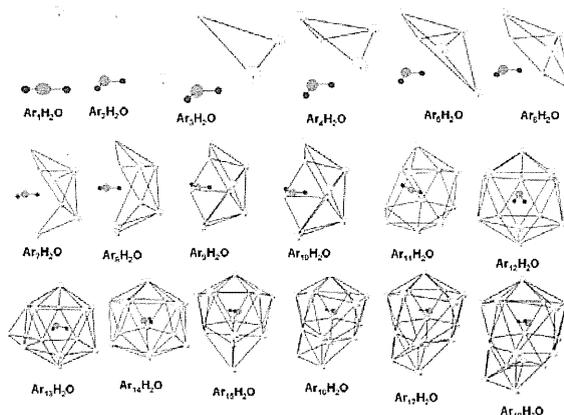


Figure 1. Structures for the Ar_nH_2O clusters ($1 \leq n \leq 18$).

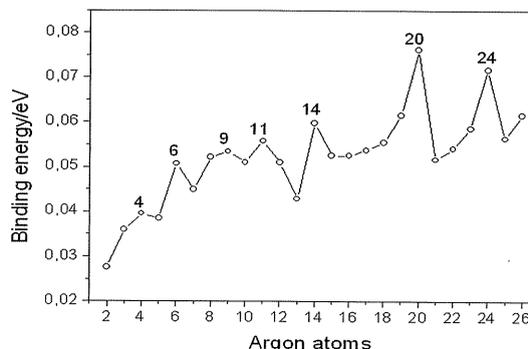


Figure 2. Size dependence for the atomic binding energy. The numbers show the most stable sizes for the Ar_nH_2O ($2 \leq n \leq 18$) system.

Conclusions

Stable structures and minima energies of H_2O-Ar_n ($n=1-18$) clusters are determined by performing a stochastic search method coupling to molecular dynamics simulations. Atomic binding energies are calculated for the molecular clusters and the more stable structures determined.

Acknowledgments

Financial Support: Capes /CNPq/FAPEMIG.

¹ C. Desfrancois, S. Carles and J. P. Schermann, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3943.

² Ferreira, G. G., E. Borges, J. P. Braga and J. C. Belchior, *Int. J. Quantum Chem.*, **2006**, *106*, 2752.

AN INVERSION PROCEDURE APPLIED TO CONSECUTIVE KINETICS PROBLEMS

N. H. T. Lemes^a (PQ), E. Borges^a (PG), R.C.O. Sebastião^b (PQ),

R. P.G. Monteiro^b (PQ) and J. P. Braga^{a*} (PQ)

*jpbraga@ufmg.br

^aDepartamento de Química – Instituto de Ciências Exatas (ICEx)
Universidade Federal de Minas Gerais.

^bCentro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear -CDTN / CNEN
Campus da UFMG – Pampulha

Key Words: Inverse Problems, Consecutive Kinetics.

Introduction

Extracting physical information from experimental data is an inverse problem. The solution of an inverse problem determines unknown causes, based on observation of their effects. In contrast, the direct problem, involves finding effects based on an analysis of their causes. Inverse problems are ill-posed in the sense that one of three conditions; (i) existence, (ii) uniqueness and (iii) continuity with respect to experimental errors, is not satisfied and special techniques are required for their solution¹. In the present work, a general procedure² to solve inverse problems on artificial neural networks is applied to consecutive chemical kinetics. The method is simple, numerically stable and robust with respect to errors in the initial conditions or experimental data.

Results and Discussion

As a first application, rate constants are calculated from the product concentration for the hydrolysis mechanism of 2,7-dicyanonaphthalene, represented by the kinetic $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. In a second analysis, half-life and decay rate constant for $^{238}\text{U}(\alpha, \gamma) \rightarrow ^{239}\text{U} \xrightarrow{\lambda} ^{239}\text{Np} \xrightarrow{\lambda_2} ^{239}\text{Pu} \xrightarrow{\lambda_3}$ were obtained from gamma activities simulated data. In the first example, a kinetic was studied and the inverted rate constants obtained are $k_1=0.9855 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2=0.1637 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. These values provide concentrations which are within experimental results, as presented in Fig. 1. Also, the results obtained by using these inverted rate constants are in better agreement than previous results³.

In nuclear reactions, simulated activity data were evaluated in the direct problem. From the ^{239}Pu activities data, the k_3 rate constant was retrieved as $k_3=9.1584 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$, that was exactly the constant used to generate the simulated data. The present method was robust either with random experimental and simulated noise or initial conditions deviation. Therefore, the stability of the method allows optimization of values with large

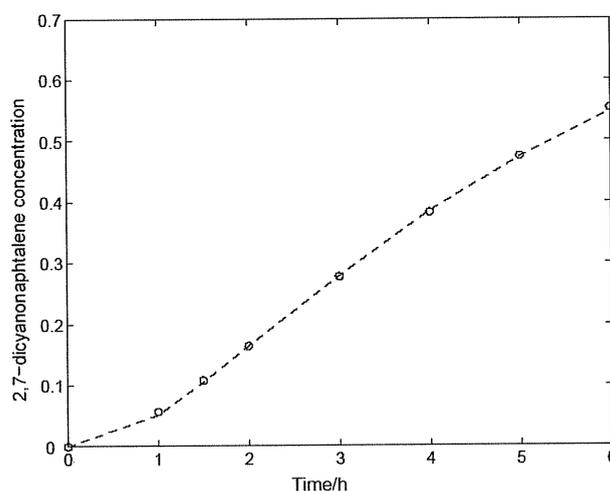


Figure 1. Experimental (dashed line) and inverted (circle) concentration for the 2,7 dicyanophtalene

Conclusions

A method based on artificial neural networks has been used to solve the inverse kinetic problem. Firstly, rate constants from the product concentration for the hydrolysis mechanism of 2,7-dicyanonaphthalene were calculated. Secondly, half-life and decay rate constant for daughter nuclides of uranium 239 were obtained from gamma activities simulated data. This method does not require analytical solutions for the differential kinetics equations and can be used for any set of differential equations

Acknowledgments

Financial Support: CNPq/FAPEMIG.

¹ Tikhonov, A.N and Arsenine, V.; Méthodes de Résolution de Problèmes Mal Posés, Mir, 1974.

² N.H.T. Lemes, E. Borges and J.P. Braga. *J. Braz. Chem. Soc. In press.*

³ Chrastil, *J. Comput. Chem.* 1988, 12, 289.

THEORETICAL STUDY OF THE REACTION $\text{NF} + \text{F} = \text{N} + \text{F}_2$.

Simone Souza Ramalho¹ (PG)*, Patrícia R. P. Barreto² (PQ), and Ricardo Gargano¹ (PQ).

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, CP 04455, Brasília - DF, CEP 70.919-970, Brasil.

²Laboratório Associado de Plasma – LAP, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE/MCT, CP515, São José dos Campos, SP, CEP 12247-970, Brazil.

simone@fis.unb.br.

Palavras Chave: nitrogen trifluoride, Transition State Theory, rate constant.

Introduction

The title reaction belongs to a set of 1012 other reactions that compose a kinetic mechanism developed to describe the growth of boron nitride thin films. The rate constants for 117 elementary reactions were obtained from experimental/theoretical reference data and those for the other 895 reactions should be estimated using Transition State Theory (TST).

In this work we present the rate constants, with the Wigner and Eckart tunneling corrections, and the minimum energy path (MEP) calculated with our own code¹ for these gas-phase reactions, over the temperature range of 200 – 4000 K, as shown in figure 1.

Results and Discussion

The information about equilibrium geometries, frequencies, and the potential energy for reactants, saddle point and products were obtained from accurate electronic structure calculation. All calculation were performed using GAUSSIAN98 computational code at second-order Møller-Plesset (MP2) level with the MP2/cc-pVDZ basis set for the geometries optimization. A range of sixteen basis sets was used to perform high level calculation for the energy, potential barriers and enthalpies of this reaction. The geometry of the TS is shown in figure 1.

The rate constants for the abstraction reaction $\text{NF} + \text{F} = \text{N} + \text{F}_2$ calculated in the temperature range 200-4000K at MP4/cc-pVTZ as shown in figure 2.

The ab initio heat of reaction is compared with the one calculated using the experimental heat of formation¹ for the reactants and products of the reaction $\text{NF} + \text{F} = \text{N} + \text{F}_2$ ($\Delta H = 36,1312$ kcal/mol). The difference between the experimental and the calculated enthalpy is 2,3288 kcal/mol at MP4/cc-pVTZ level is shown in figure 2.

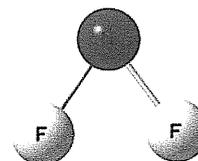


Figure 1. Saddle point of the $\text{NF} + \text{F} = \text{N} + \text{F}_2$ reaction.

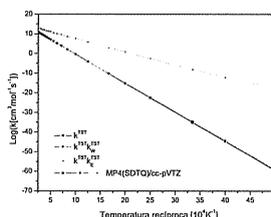
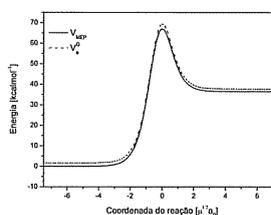


Figure 2. MEP and rate constants for the $\text{NF} + \text{F} = \text{N} + \text{F}_2$ abstraction reaction.

Conclusions

The species involved in the $\text{NF} + \text{F}$ reaction had all frequencies and geometries determined at MP2/cc-pVDZ basis set. The energies, barriers of energies and enthalpies were calculated in higher levels of calculations and basis sets, as described before.

According to our studies the $\text{NF} + \text{F} = \text{N} + \text{F}_2$ reaction appears as an endothermic reaction. The conventional TST rate constants, with Wigner and Eckart tunneling corrections, were calculated using the energies at MP4/cc-pVTZ level.

Acknowledgment

The authors acknowledge to CNPq and FINATEC for the financial support and CENAPAD for the computational apparatus.

¹ P. R. P. Barreto, A. F. Vilela, and R. Gargano. Int. J. Quantum Chem..., **103**(5):659-684, 2005.

CÁLCULO DAS CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS DOS SISTEMAS DIATÔMICOS CH, CN E NH VIA AJUSTE DE CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL.

Fábio V. Moura (PG)*, Alessandra F. A. Vilela(PQ), Ricardo Gargano (PQ)

fabiomoura@fis.unb.br

Instituto de Física, Universidade de Brasília, CP 04455, Brasília - DF, CEP 70.919-970, Brasil.

Palavras-Chave: curva de energia potencial, constantes espectroscópicas vibracionais, sistemas diatômicos.

Introdução

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer (ABO)[1], a solução da equação de Schrödinger da parte eletrônica fornece, entre outras propriedades, a energia potencial para cada configuração nuclear, a chamada Superfície de Energia Potencial (SEP), que influencia no movimento dos núcleos, tornando-a assim, a responsável direta pela dinâmica molecular. Dentro desta aproximação, a solução da equação de Schrödinger nuclear só pode ser resolvida se conhecermos primeiramente a SEP do sistema. Neste trabalho, são apresentados os ajustes realizados para as curvas de energia potencial (CEP) dos sistemas diatômicos CH, CN e NH necessários, dentro da metodologia MBE[1], para a construção da SEP da reação $H+CN \rightarrow N+CH$ (ou $H+CN \rightarrow C+NH$). Para que a SEP desta reação seja ajustada com uma qualidade aceitável é necessário que as CEPs ajustadas reproduzam, da melhor forma possível, as energias e as constantes espectroscópicas rovibracionais dos diátomos CH, CN e NH. Com o ajuste da SEP da reação $H+CN$, pode-se determinar as propriedades cinéticas e dinâmicas deste processo colisional reativo. Este estudo é de muito interesse no campo da química de combustão, da atmosfera, da química dos plasmas e química interestelar[2].

Resultados e Discussão

As equações de Schrödinger eletrônica dos sistemas CH, CN e NH foram resolvidas, para várias configurações nucleares indo da região de forte interação até a de dissociação do sistema, utilizando vários níveis de cálculo e bases diferentes. Para ajustar tais energias para uma forma analítica, para todos os sistemas em estudo, foram utilizados polinômios em coordenadas Bond Order (BO) e a função generalizada de Rydberg (Ryd)[1], para vários graus diferentes. Para testar a qualidade destes ajustes, foram calculadas as energias e as constantes espectroscópicas rovibracionais dos sistemas CH, CN e NH. Para o sistema CH, os melhores resultados encontrados para as energias e constantes espectroscópicas rovibracionais foram obtidos usando o nível de cálculo QCISD(T) e as bases 6311++G(3d2f,3p2d), aug-cc-pvdz e aug-d-cc-pvdz. As melhores energias e constantes espectroscópicas rovibracionais encontradas para o sistema CN foram

obtidas usando o nível de cálculo QCISD(T) e as bases 6-311++G(3d2f,3p2d), aug-cc-pvdz e aug-d-cc-pvdz. Os níveis de cálculo e bases QCISD/aug-cc-pvdz e CCSD/aug-d cc-pvdz foram os que melhores descreveram as energias e as constantes espectroscópicas rovibracionais do sistema NH. As energias rovibracionais, obtidas a partir dos ajustes das CEPs dos sistemas CH, CN e NH, foram determinadas resolvendo a equação de Schrödinger nuclear.

Conclusões

Para o sistema CH, os melhores valores encontrados para as constantes espectroscópicas w_e e w_{ex} foram de 2858.2cm^{-1} e 58.6cm^{-1} , respectivamente. As diferenças destes valores com os resultados experimentais[3] foram de 0.3cm^{-1} e 5.6cm^{-1} , respectivamente. Para o sistema CN, os melhores valores encontrados foram de 2065.6cm^{-1} para w_e e 10.3cm^{-1} para w_{ex} . As diferenças destes resultados com os experimentais[3] foram, respectivamente 3.03cm^{-1} e 2.77cm^{-1} . No caso do sistema NH, o melhor valor encontrado para w_e foi de 3299.6cm^{-1} e de 70.7cm^{-1} para w_{ex} . As diferenças destes resultados em relação aos experimentais[4] foram de 0.39cm^{-1} e de 7.6cm^{-1} , respectivamente. Estes resultados mostram-se condizentes com os resultados experimentais encontrados na literatura. Desta forma, os ajustes realizados para os sistemas CH, CN e NH podem ser utilizados para determinar, via método MBE, as energias eletrônicas do termo de três corpos da SEP da reação $H+CN$. O passo seguinte será o ajuste destas energias para uma forma analítica com o intuito de determinar finalmente a SEP que descreve o sistema colisional reativo $H+CN$.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

- [1] J.N.Murrell, S.Carter, S.C.Farantos, P.Huxley, A.J.C. Varandas, Molecular potential energy functions. Wiley (1984).
- [2] Colbert, D. T. e Miller, W. H. (1992). J. Chem. Phys., 96 (3), 1982.
- [3] A.A. Radzig and B.M. Smirnov. Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions. Moscow (1980).
- [4] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand Reinhold Company, New York, second edition, 1950.

TORSIONAL PROFILE OF 2,2,2-TRIFLUOROETHANOL: A THEORETICAL ANALYSIS WITH BASIS SET EXTRAPOLATION.

Mauro Barbosa de Amorim (PQ). mbamorim@nppn.ufrj.br

Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais - Centro de Ciências da Saúde - Bloco H - UFRJ - 21941-590 - Rio de Janeiro - RJ.

Palavras Chave: 2,2,2-trifluoroethanol, torsional profile, MP2, basis-set extrapolation.

Introduction

In spite of the theoretical (MP4(SDQ)/cc-pVTZ//MP2/cc-pVTZ) prediction of two conformers for 2,2,2-trifluoroethanol (TFE), a more stable (by 1,95 kcal/mol) cis-gauche one (**1**, Figure 1) and another of trans geometry (**2**), there is no experimental consensus either with respect to the existence of the trans conformer or with respect to the energy difference between them.¹ This conflict may result from the incompleteness of basis sets used in the *ab initio* calculations.

So, we present here the results of a study that involves calculating (at MP2 level) the conformational profile of TFE with two sequences of Dunning correlation consistent *n*-tuple basis sets, cc-pVnZ and aug-cc-pVnZ (*n* = D, T, Q), and extrapolating the energies to the basis set limit.²

Results e Discussion

The torsional potentials were calculated by regular increases of the dihedral angle θ_{HOCC} from 0° to 180°, in increments of 10° and fully optimizing the remaining 3N-7 degrees of freedom at MP2 level. The cis-gauche (**1**) and trans (**2**) conformer geometries were then fully optimized without restrictions. The lower energy (*circa* 140°) transition structures (TS) between the conformers were calculated through the QST3 (STQN) method of Gaussian03 package. Finally, the stationary point energies (0°, **1**, TS and **2**) were calculated at extrapolated basis-set limit using the power method of Helgaker *et al.*², as implemented by Sancho-García and Pérez-Jiménez.³

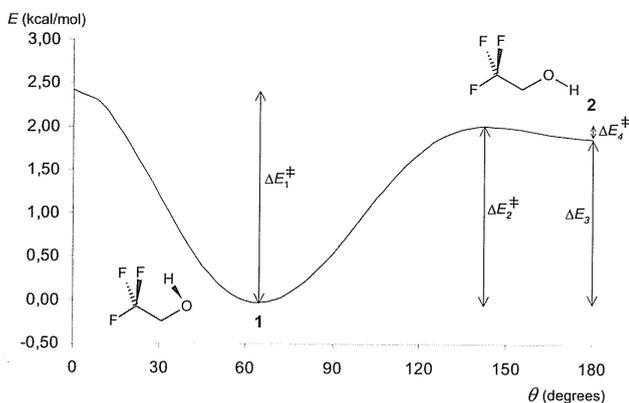


Figura 1. Conformational profile of TFE (θ_{HOCC}).

The results, summarized in the following tables,

Table 1. Dihedral angles $\theta_{\text{HOCC}}(^{\circ})$

	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ
1	61.2	64.0	64.9
TS	141.8	145.5	147.2

Table 2. Dihedral angles $\theta_{\text{HOCC}}(^{\circ})$

	AUG-cc-pVDZ	AUG-cc-pVTZ	AUG-cc-pVQZ
1	64.5	65.3	64.9
TS	144.2	149.1	148.5

Table 3. Energy changes (kcal/mol)

	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ
$\bullet E_1^{\circ}$	2.85	2.28	2.28
$\bullet E_2^{\circ}$	2.68	2.19	1.99
$\bullet E_3$	2.51	2.10	1.91
$\bullet E_4^{\circ}$	0.17	0.09	0.08

Table 4. Energy changes (kcal/mol)

	AUG-cc-pVDZ	AUG-cc-pVTZ	AUG-cc-pVQZ
$\bullet E_1^{\circ}$	2.44	2.26	2.28
$\bullet E_2^{\circ}$	2.06	1.95	1.95
$\bullet E_3$	1.92	1.90	1.88
$\bullet E_4^{\circ}$	0.14	0.05	0.06

Table 5. Basis-set extrapolated energy changes (kcal/mol)

	cc-pVDZ/cc-pVTZ ³	cc-pVTZ/cc-pVQZ ³
$\bullet E_1^{\circ}$	2.13	2.26
$\bullet E_2^{\circ}$	1.96	1.93
$\bullet E_3$	1.88	1.86
$\bullet E_4^{\circ}$	0.08	0.07

show that the correct description of **1** and TS geometries and of the energy changes needs at least basis of quadruple zeta quality.

Conclusions

The correct description of the torsional profile of TFE needs, at MP2 level, basis sets of, at least, quadruple zeta quality.

Acknowledgments

CNPq.

¹ Senent, M. L.; Niño, A.; Muñoz-Caro, C.; Smeyers, Y. G.; Dominguez-Gómez, R.; Orza, J. M. *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 10673.

² Halkier, A.; Helgaker, T.; Klopper, W.; Jørgensen, P.; Császár, A. G. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 385.

³ Sancho-García, J. C. and Pérez-Jiménez, A. J. *J. Phys. B: At. Mol. - Opt. Phys.* **2002**, *35*, 1509.

ESTUDO TEÓRICO DO POTENCIAL DE TORÇÃO DE ESTIRENOS: ESTIRENO E PARA-HIDROXI-ESTIRENO.

Fabio L. P. Costa¹(PG)*, Mauro B. de Amorim²(PQ)

1- Universidade Federal do Rio de Janeiro CCS- NPPN flpcosta@nppn.ufrj.br

2- Universidade Federal do Rio de Janeiro CCS NPPN

Palavras Chave: análise coformacional, estirenos, CCSD, aug-cc-pvtz

Introdução

Núcleos aromáticos conjugados a sistemas olefinicos têm ocorrência praticamente ubíqua em produtos naturais (estilbenos, flavonoides, etc). Assim, suas propriedades físico-químicas são assuntos de vários trabalhos teóricos¹ e experimentais. No presente trabalho foram estudadas as moléculas de estireno e *para*-hidroxi-estireno, que representam as moléculas mais simples onde há essa conjugação. Este estudo teve como objetivo, utilizando cálculos teóricos de alta qualidade, esclarecer as dúvidas sobre a possível planaridade desses sistemas, determinar as barreiras energéticas entre os conformeros, bem como a influência do substituinte hidroxila.

Resultados e Discussão

Em primeira etapa as geometrias de ambas moléculas foram otimizadas com restrição do ângulo de torção (ϕ) entre a ligação C-C que une o sistema olefinico ao aromático de maneira a obter o perfil de energia potencial para esta coordenada. Seguiram-se os cálculos de otimização sem qualquer restrição de geometria dos pontos próximos aos mínimos locais para determinação das barreiras energéticas. Foram utilizados cálculos em nível MP2, CCD e CCSD com bases consistentes por correlação (*correlation consistent*) cc-pVnZ (n = D,T). As tabelas 1 e 2 mostram que tanto para a molécula de estireno quanto para a molécula de *p*-HO-estireno à medida que se aumentou a qualidade da base há tendência à planaridade e a diminuição da barreira rotacional entre o ponto de mínimo e estrutura da molécula plana (ΔE_1). Notou-se também um aumento da barreira para perda absoluta da conjugação (ΔE_2), $\phi = 90$, como mostra a tabela 3.

Tabela 1. Ângulo ϕ (em graus) para as estruturas de mínimo otimizadas sem restrição de geometria.

	ϕ (em graus)	
	Estireno	<i>p</i> -OH-estireno
MP2/cc-pVDZ	18,50	13,58
MP2/aug-c-pVDZ	0	0
MP2/cc-pVTZ	14,99	9,8
CCD/cc-pVDZ	17,09	11,39
CCSD/cc-pVDZ	15,27	7,5

Tabela 2. Dependência da barreira ΔE_1 (em kcal/mol) com o nível de cálculo.

	ΔE_1 (em kcal/mol)	
	Estireno	<i>p</i> -OH-estireno
MP2/cc-pVDZ	0,050	0,003
MP2/aug-c-pVDZ	0,000	0,000
MP2/cc-pVTZ	0,029	0,005
CCD/cc-pVDZ	0,033	0,007
CCSD/cc-pVDZ	0,023	0,001

Tabela 3. Dependência da barreira ΔE_2 (em kcal/mol) com o nível de cálculo

	ΔE_2 (em kcal/mol)	
	Estireno	<i>p</i> -OH-estireno
MP2/cc-pVDZ	3,106	3,319
MP2/aug-c-pVDZ	3,219	3,447
MP2/cc-pVTZ	3,468	3,692
CCD/cc-pVDZ	2,724	2,877
CCSD/cc-pVDZ	2,756	2,947

Conclusões

Os cálculos realizados mostram que:

As moléculas de estireno e de *p*-HO-estireno apresentam suas estruturas de mínimo com o ângulo ligeiramente diferente de $\phi = 0$, cuja barreira é aproximadamente 0,03 e 0,001 kcal/mol, respectivamente.

As barreiras ΔE_1 e ΔE_2 são sensíveis ao método e a base.

A hidroxila auxilia na planarização da molécula de *p*-HO-estireno e aumenta a barreira ΔE_2 .

Agradecimentos

Ao Interlab-UFRJ pelo apoio computacional e ao CNPQ pelo suporte financeiro.

¹ S.-Garcia, J. C; P.-Gimenez, A. J., *Phys B: At. Mol. Opt. Phys.* 35, 1509, 2002.

SIMULAÇÃO TEÓRICA DE ESPECTROS DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRA VIOLETA E DO VISÍVEL DE PRODUTOS NATURAIS DE INTERESSE TECNOLÓGICO. I- ESTIRENO

Fabio L. P. Costa¹(PG)*, Gunar V. da Mota (PQ)², Marcos M. R. Chagas(IC)², Mauro B. de Amorim¹(PQ)

Universidade Federal do Rio de Janeiro CCS- NPPN flpcosta@nppn.ufrj.br

Universidade Federal de Sergipe NUCEM-CCET

Palavras Chave: , Espectro de Absorção, estireno, TD-DFT

O estireno (vinil-benzeno), que ocorre naturalmente com baixos teores em vegetais, bebidas e carnes, possui inúmeras aplicações industriais e tecnológicas. O espectro eletrônico de sua molécula tem sido objeto de vários estudos teóricos e experimentais, posto que é o mais simples sistema no qual há uma conjugação entre sistemas π aromático e olefínico. O conhecimento das transições eletrônicas desta molécula pode ser utilizado como base para estudo de espectroscopia eletrônica em sistemas similares que apresentem maior complexidade. Assim, iniciamos um estudo que busca descrever por meio de cálculos teóricos em diferentes níveis de teoria a relação entre comprimento de onda e intensidade de absorção com a planaridade da estrutura molecular. Nesta etapa do estudo, foi utilizado um nível de teoria com baixo custo computacional e com boa reprodução de dados experimentais.

espectro de UV-VIS da molécula de estireno e a força do oscilador (f).

τ (graus)	λ_{\max} (nm)	f
0	241,5	0,35
10	240,9	0,35
20	239	0,36
30	236,2	0,36
40	232,2	0,36
50	227,46	0,31
60	222,36	0,24
70	216,65	0,16
80	213,56	0,07
90	205,17	0,00

Resultados e Discussão

As geometrias foram otimizadas em nível B3LYP/6-31G(d) com restrição do ângulo de torção (τ) entre a ligação C-C que une o sistema olefínico ao aromático de maneira que este variasse em passos de 10, de 0 a 90 graus. Este nível de cálculo reproduziu adequadamente os parâmetros geométricos experimentais da molécula de estireno, cuja geometria de equilíbrio é representada pela estrutura plana ou quase plana¹. Nossos cálculos indicam o ângulo de diedro (τ) entre a olefina e o anel benzênico igual a 0° como mínimo global e o de 90° como o máximo de energia. Para a simulação dos espectros de absorção eletrônica utilizou-se a Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT), com o mesmo funcional e base, nas geometrias anteriormente otimizadas. O valor de λ_{\max} experimental² observado no espectro de UV é de 244 nm, resultante da conjugação dos sistemas π do anel benzênico com o da olefina, ambos com transições $\pi-\pi^*$, o nível TD-B3LYP/6-31G(d) reproduziu adequadamente o λ_{\max} (241,5 nm) para o mínimo global. Nossos resultados mostram que, neste nível de teoria, à medida que a molécula de estireno perde a conjugação as transições eletrônicas principais sofrem um deslocamento hipsocrômico acompanhado da diminuição da intensidade de absorção, que pode ser entendido como diminuição da força do oscilador (f), como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Relação entre variação de τ com a diminuição do λ_{\max} responsável pela banda principal do

Quando τ é 80° observa-se que a transição é praticamente proibida e em τ igual a 50° os valores λ_{\max} (187,04 nm f= 0,3047 e 162,58 nm f=0,2731) se aproximam dos correspondentes aos λ_{\max} da absorção da banda E₁ do anel benzênico (180 nm) e a banda de absorção da olefina (165 nm). Em 90° os valores de λ_{\max} indicam que não há mais conjugação na molécula de estireno.

Conclusões

- Embora utilizado métodos de cálculo teórico de baixo custo computacional, foi possível reproduzir o λ_{\max} experimental.
- Observar a perda de conjugação do molécula de etileno de maneira satisfatória.
- Percebeu-se que valores de próximos a 20° possuem valores de λ_{\max} dentro do erro experimental.

Agradecimentos

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

¹ S. K. Ritter, *Chemical & Engineering News*, 19 March 2007, p.46

² S.-Garcia, J. C; P.-Gimenez, A. J., *Phys B: At. Mol. Opt. Phys.* 35, 1509, 2002.

ESTUDO TEÓRICO DA REAÇÃO DE NITRAÇÃO DO METANO PELO NITRATO DE FORMILA CATALISADA POR H-ZSM5

Alexander Martins da Silva* (PQ), Marco Antonio Chaer Nascimento (PQ)

alex@iq.ufrj.br

Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT Bloco A, Sala 412, Cidade Universitária, RJ 21949-900.

Palavras Chave: zeólitas, cálculos DFT, isobutano,

metano, reação de troca, complexo de adsorção. A estrutura do segundo estado de transição é mostrada na Figura 1. O ataque do grupo nitro ao átomo de carbono do metano é seguido pelo estiramento de uma de suas ligações C-H. As demais ligações C-H estão aproximadamente no mesmo plano. A partir dessa estrutura ocorre a migração de um próton do metano à zeólita, restaurando assim o seu sítio ácido, e a formação do produto de interesse, o nitrometano.

Introdução

Atualmente, a compreensão e elucidação dos mecanismos de reações de transformação de hidrocarbonetos catalisadas por zeólitas têm sido alvo de vários estudos teóricos, principalmente as reações de desidrogenação, craqueamento e isomerização de alcanos. Entretanto, pouca atenção tem sido dada a reação de nitração de alcanos, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. A possibilidade de substituir os agentes nitrantes tradicionais, altamente poluidores, por um catalisador facilmente regenerável e não poluidor, seria de grande interesse tecnológico e ambiental. Neste trabalho, apresentamos os resultados para a reação de nitração do metano pelo nitrato de formila (HCOONO_2), catalisada pela zeólita H-ZSM5. Os cálculos foram realizados empregando-se o funcional de densidade X3LYP e a base 6-31G**. A metodologia MP2 foi empregada para se obter valores mais acurados das energias de adsorção das moléculas de metano na zeólita. O sítio ácido da zeólita H-ZSM5 foi representado pelo aglomerado modelo 20T, composto de 19 átomos de silício e um átomo de alumínio dispostos em dois anéis paralelos.

Resultados e Discussão

Na etapa de adsorção dos reagentes na cavidade zeolítica, observa-se que o nitrato de formila forma um complexo de adsorção com a zeólita, através da interação entre o átomo de oxigênio ligado ao grupo nitro e o próton do sítio ácido. Através desta conformação é possível uma evolução ao estado de transição da primeira etapa da reação de nitração, o que não ocorreria caso o nitrato de formila se adsorvesse pelo átomo de oxigênio do grupo carbonila. A estrutura do primeiro estado de transição envolve a migração do próton do sítio ácido na direção do nitrato de formila e, simultaneamente, a separação do fragmento NO_2 . Este fragmento possui caráter semelhante ao de um íon nitrônio (NO_2^+). Entre as duas etapas deste mecanismo, essa espécie apresenta carga fracionária em torno de +0,30 e ângulo ONO de aproximadamente 150° . Este estado de transição evolui para um intermediário consistindo do ácido fórmico recém formado, adsorvido à zeólita, e o fragmento livre NO_2^+ .

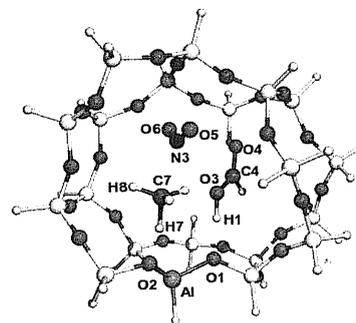


Figura 1. Estado de transição para a etapa de ataque do grupo nitro à molécula de metano.

Conclusões

Neste trabalho, a reação de nitração do metano pelo nitrato de formila catalisada por H-ZSM5 foi investigada, segundo a metodologia DFT/X3LYP. Esta reação consiste de duas etapas: protonação do nitrato de formila para a formação do fragmento NO_2 , com caráter de íon nitrônio; ataque do fragmento NO_2 à molécula de metano, para formar o nitrometano com simultânea restauração do sítio ácido da zeólita.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, PRONEX e Instituto do Milênio de Materiais Complexos pelo suporte financeiro.

ESTUDO TEÓRICO DA NATUREZA DO COMPLEXO DE ADSORÇÃO ENTRE ISOBUTANO E H-ZSM5

Alexander Martins da Silva* (PQ), Ivan Milas (PQ), Marco Antonio Chaer Nascimento (PQ)

alex@iq.ufrj.br

Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT Bloco A, Sala 412, Cidade Universitária, RJ 21949-900.

Palavras Chave: zeólitas, cálculos DFT, isobutano, metano, reação de troca, reação de nitração.

Introdução

Vários estudos teóricos, de reações de desidrogenação, craqueamento e isomerização de alcanos catalisadas por zeólitas, sugerem que essas reações se passam por ataque direto do próton do sítio ácido ao alcano. Entretanto, alguns autores acreditam que a reação é iniciada pela protonação de olefinas, presentes em pequenas quantidades, como impurezas. Recentemente, medidas *in situ* usando MAS-NMR mostraram claramente a formação de um complexo de adsorção específico entre isobutano e H-ZSM5¹. Além disso, cálculos teóricos², usando um pequeno aglomerado (T5) e CI (SD) confirmaram que a zeólita poderia promover uma reação de troca por protonação direta, mas que ela se daria exclusivamente pelo hidrogênio ligado a carbono primário.

Neste trabalho, apresentamos os resultados de estudos de adsorção e das reações de troca do metano e isobutano catalisada pela zeólita H-ZSM5. Os cálculos foram realizados empregando-se o funcional de densidade X3LYP e a base 6-31G**. A metodologia MP2 foi empregada para se obter valores mais acurados das energias de adsorção das moléculas de metano e isobutano sobre a zeólita. O sítio ácido da zeólita H-ZSM5 foi representado pelo aglomerado modelo 20T, composto de 19 átomos de silício e um átomo de alumínio, dispostos em dois anéis paralelos.

Resultados e Discussão

As energias de adsorção da molécula de isobutano através dos átomos de hidrogênio ligados a carbono primário e terciário são de 9.1 e 11.5 kcal/mol, respectivamente. Esses valores estão em bom acordo com os resultados experimentais³, que variam entre 10 – 12.4 kcal/mol. A adsorção do metano também é bem descrita pela metodologia empregada.

Os cálculos de deslocamento químico mostram a formação de um complexo específico entre o isobutano e a zeólita, em acordo com medidas experimentais. Entretanto, nem os valores calculados de deslocamento químico e nem os

de energia de adsorção são suficientes para concluir se o complexo envolve o carbono terciário ou o primário da molécula de isobutano. As energias de ativação aparente para as reações de troca ocorrendo nos centros primários e terciários são de 23.1 e 20.6 kcal/mol, respectivamente. Para o metano esse valor de energia de ativação aparente é de 28.4 kcal/mol, valor em bom acordo com as estimativas experimentais⁴ de 29.2 – 31.3 kcal/mol. Esses resultados indicam, como esperado, uma maior energia de ativação para a reação de troca do metano quando comparada à reação do isobutano. Entretanto, a diferença prevista nas energias de ativação está entre 5.3 kcal/mol – 7.8 kcal/mol, um valor muito menor do que aquela obtida a partir de resultados experimentais. Os resultados experimentais sugerem uma energia de ativação quase duas vezes maior para o metano, o que é de difícil entendimento se levarmos em conta a semelhança dos estados de transição e a pequena diferença nas energias de ligação C-H, no metano e no isobutano.

Conclusões

Neste trabalho investigamos as reações de troca de metano e isobutano catalisadas por H-ZSM5. Os resultados teóricos confirmam a formação de complexos específicos entre os substratos e a zeólita e também que a zeólita é suficientemente ácida para ativar a ligação C-H. Entretanto, nem os dados de RMN nem os de energia de adsorção são suficientes para garantir que a reação se passa somente através dos centros primários.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, PRONEX e Instituto do Milênio de Materiais Complexos pelo suporte financeiro.

¹ Truitt, M. J.; Toporek, S. S.; Rovira-Hernandez, R.; Hatcher, K.; White, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11144.

² Sremaniak, L. S.; Whitten, J. L.; Truitt, M. J.; White, J. L. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20762.

³ Eder, F.; Stockenhuber, M.; Lercher, J. A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5414.

⁴ van Santen, R. A.; Kramer, G. J. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 637.

SIMULAÇÃO DINÂMICA MOLECULAR DA INTERCONVERSÃO ENTRE AS CONFORMAÇÕES A E B DO DNA.

Clarisse Gravina Ricci¹(IC), Paulo Augusto Netz¹(PQ)*. netz@iq.ufrgs.br.

(1) Instituto de Química, UFRGS

Palavras Chave: Dinâmica Molecular, DNA, conformações A e B do DNA.

Introdução

O ácido desoxirribonucléico é uma macromolécula de grande importância biológica, pois é o reservatório molecular da informação genética. Por ser rico em ligações de hidrogênio e em grupamentos carregados, o DNA é difícil de ser simulado computacionalmente, exigindo escolha criteriosa do campo de força utilizado. Além disso, o DNA pode adotar mais de uma conformação. Em condições fisiológicas, o DNA costuma adotar a conformação B, no entanto, fatores ambientais e estruturais podem induzir a transição conformacional para a forma A do DNA (mais achatada e de maior diâmetro). Está bem estabelecido que algumas seqüências são propensas a adotar determinadas conformações: seqüências ricas em guanina e citosina tendem a favorecer a conformação A, enquanto seqüências ricas em timina e adenina tendem a estabilizar a conformação B^{1,2}. As alterações que as transições conformacionais provocam na estrutura do DNA podem ser importantes durante a interação do DNA com outras moléculas, incluindo fármacos e proteínas.

Resultados e Discussão

Utilizando o módulo *fiber* do programa X3DNA³, foram gerados dodecâmeros de seqüências (dC-dG)₆ ou (dA-dT)₆ tanto na conformação B como na conformação A. As simulações foram realizadas com o pacote GROMACS⁴, utilizando o campo de força 53A6⁵. Os dodecâmeros foram solvatados em solução fisiológica e simulados por 1,5 ns. Após as simulações, as estruturas iniciais e finais foram submetidas à análise pelo programa X3DNA, para comparação da geometria dos pares de bases. Observou-se que o dodecâmero (dC-dG)₆ que iniciou na conformação B, convergiu parcialmente para a conformação A. O oposto ocorreu com o dodecâmero (dA-dT)₆, o qual transformou-se parcialmente da conformação A para a conformação B. Quando partindo das conformações mais estáveis (A para o dodecâmero d(C-dG)₆ e B para o dodecâmero (dA-dT)₆), houve manutenção de conformação.

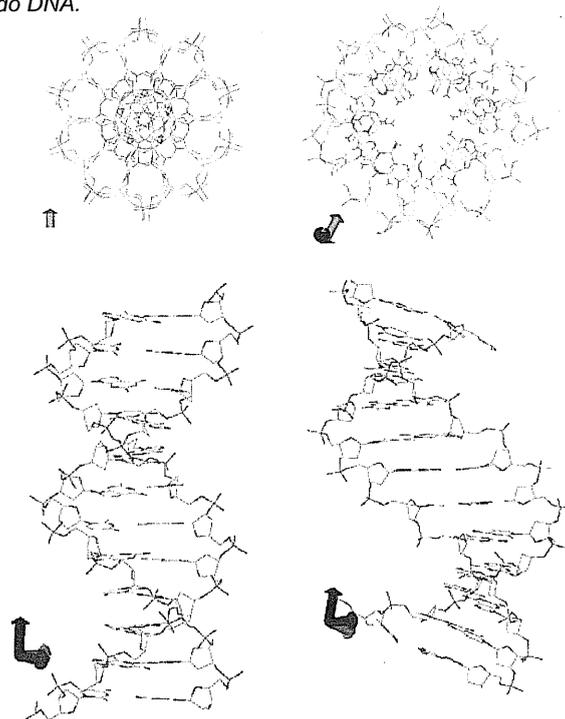


Figura 1. Dodecâmero (dC-dG)₆ exibindo transição de B (esquerda) para A (direita).

Conclusões

Observou-se uma propensão do dodecâmero (dC-dG)₆ para adotar a conformação A e uma propensão do dodecâmero (dA-dT)₆ a adotar a conformação B. Como ocorrem em ambos os sentidos (A→B e A←B), as transições não consistem em um artefato do campo de força, mas decorrem de propriedades intrínsecas de cada seqüência. Esses resultados estão de acordo com a literatura, demonstrando que simulações do DNA com parâmetros adequados permitem reproduzir propriedades intrínsecas desta molécula *in silico*.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de auxílio via Edital Universal 2004 (processo 477158/2004-8).

¹ Calladine, C.R.; Drew, H.R. *J. Mol. Biol.* 1984, 178, 773.

² Hunter, C.A. *J. Mol. Biol.* 1993, 230, 1025.

³ Lu, X.-J.; Olson, W.-K. *Nucleic Acids Res.* 2003, 31, 5108.

⁴ Lindahl, E.; Hess, B.; van der Spoel, D. *J. Mol. Model.* 2001, 7, 306.

⁵ Oostenbrink, C.; Soares, T.A.; van der Vegt, N.F.A.; van Gunsteren, W.F. *Eur. Biophys. J.* 2005, 34, 273.

ANOMALIAS DINÂMICAS, TERMODINÂMICAS E ESTRUTURAIS EM FLUIDOS DIATÔMICOS COM POTENCIAL DE INTERAÇÃO SHOULDER.

Eduardo B. Neves¹ (IC), Alan B. de Oliveira¹ (PG), Márcia C. Barbosa¹ (PQ), Paulo A. Netz^{2*} (PQ) netz@iq.ufrgs.br

(1) Instituto de Física, UFRGS, (2) Instituto de Química, UFRGS

Palavras Chave: Dinâmica Molecular, Fluidos complexos, Interações Intermoleculares, Diagrama de Fases.

Introdução

Usando simulações do tipo dinâmica molecular investigamos aspectos termodinâmicos, dinâmicos e estruturais de sistemas de partículas interagindo mediante potenciais intermoleculares arbitrários com duas distâncias características, do tipo rampa ou "shoulder"¹ (Figura 1). Simulações de fluidos simples monoatômicos usando estes potenciais mostraram anomalias similares às apresentadas pela água², a saber: a densidade, a uma dada temperatura, exibe um máximo. A mobilidade, medida pelo coeficiente de difusão, mostra um comportamento não-monotônico mediante a aplicação de pressão. Neste trabalho, analisamos o comportamento de fluidos diatômicos interagindo com um potencial shoulder Lennard-Jones modificado:

$$U(r) = 4\left[r^{-12} - r^{-6}\right] + \alpha e^{\left(\frac{(r-\beta)^2}{r^2}\right)} \quad (1)$$

Usamos $\alpha=5,0$, $\beta=0,7$ e $\gamma=1,0$ e distância entre os átomos no dímero $\lambda = 0,2$ em unidades reduzidas.

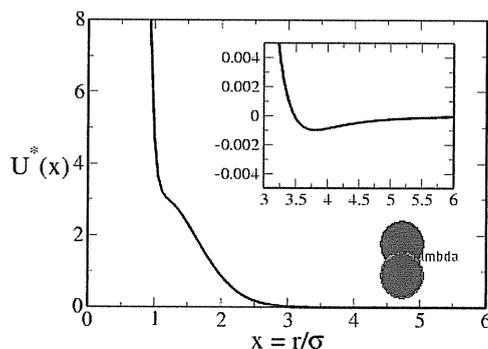


Figura 1. Potencial interatômico do tipo *shoulder*. Em detalhe a pequena região atrativa e o esquema da estrutura dos dímeros.

Resultados e Discussão

O sistema de dímeros interagindo mediante o potencial da equação (1) exibe um comportamento complexo no diagrama de fases. Em temperaturas entre 0,20 e 0,60 (em unidades reduzidas) o sistema exibe, sob compressão isotérmica, transições do tipo fluido \rightarrow sólido \rightarrow fluido. A temperaturas acima de 0,65 e a densidades moderadas há fortes anomalias na difusão, como pode ser visto na figura 2, que mostra o comportamento não monotônico do coeficiente de difusão, similar ao exibido pela água³.

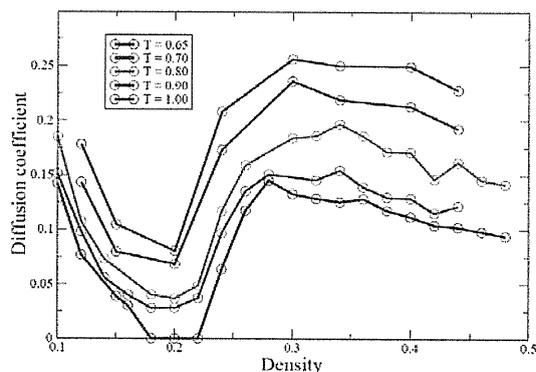


Figura 2. Anomalias difusivas em dímeros interagindo com o potencial *shoulder*.

Além das anomalias difusivas, o sistema também apresenta anomalias termodinâmicas e estruturais.

Conclusões

Constatou-se, para um sistema de moléculas diatômicas interagindo com um potencial do tipo *shoulder*, que a densidade, a difusão e os parâmetros de ordem estruturais se comportam de modo anômalo em algumas faixas de pressão e temperatura. Deve-se salientar que o potencial não possui interações de longo alcance ou direcionais como a água, contudo exibe anomalias similares. Logo a anisotropia ou a existência de interações como ligações de hidrogênio não é necessária para que haja comportamento anômalo. Pode-se especular, então a possibilidade da existência de uma ampla gama de substâncias que pode exibir anomalias similares.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq.

¹ Netz, P. A.; Raymundi, J.; Camera, A. S. e Barbosa, M. C. *Physica A* **2004**, *342*, 48

² Oliveira, A. B.; Netz, P. A.; Colla, T. e Barbosa, M. C. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 084505, Oliveira, A. B.; Netz, P. A.; Colla, T. e Barbosa, M. C. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 124503

³ Netz, P. A.; Starr, F. W.; Stanley, H. E. e Barbosa, M. C. *Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 344

CÁLCULOS DFT DOS PARÂMETROS DE EPR DOS COMPLEXOS $[M(CN)_4]^{3-}$ (M=NI, PD, FE, RU, OS) EM REDES IÔNICAS.

Marcos C. Esteves(PG)^{1*}, Ney V. Vugman(PQ)², Alexandre A. Leitão(PQ)³, Carlos E. Bielschowsky(PQ)¹

¹Instituto de Química e ²Instituto de Física – Universidade Federal do Rio de Janeiro; ³Departamento de Química - UFJF.
Palavras Chave: EPR, DFT, constantes hiperfinas. tensor g, metais de transição.

Introdução

Os tensores A e g foram calculados para cinco cianocomplexos de coordenação $[M(CN)_4]^{3-}$ (M= Ni, Pd, Fe, Ru, Os) imersos em redes hospedeiras de KCl e NaCl, utilizando a aproximação de aglomerados embebidos¹. Em nosso modelo, os complexos cianetos $[M(CN)_4]^{3-}$ são envolvidos em duas camadas de embebimento: uma primeira composta por potenciais iônicos totais (PITs) – representando os K+ (ou Na+) primeiros vizinhos ao complexo – e uma segunda contendo 1306 cargas pontuais representando as interações Coulombianas de longo alcance.

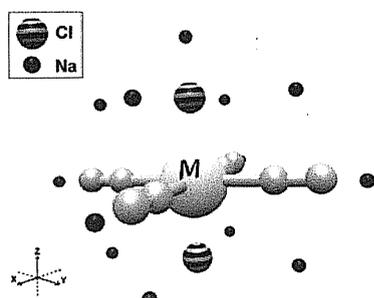


Figura 1 – Aglomerado $[M(CN)_4Cl_2]^{5-}$ envolvido pela primeira camada de embebimento

A estrutura eletrônica dos complexos e o cálculo dos parâmetros de EPR foram realizados utilizando o pacote Gaussian 2003². A metodologia empregada foi a teoria do funcional da densidade, utilizando a base 6-311++G(d,p) para os átomos de carbono, nitrogênio e cloro, sendo os elétrons pertencentes às camadas internas dos metais e do cloro - primeiros vizinhos ao complexo - representados através de um potencial efetivo de caroço. Utilizamos, nestes cálculos, três funcionais distintos: o funcional de troca de Slater e de correlação VWN (SVWN), o funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) e o funcional híbrido de três parâmetros de Becke (B3LYP).

As otimizações das geometrias foram realizadas mantendo-se fixas as coordenadas do embebimento, permitindo a variação das coordenadas dos aglomerados $[M(CN)_4Cl_2]^{5-}$. Este processo de otimização restrita já se mostrou adequado em um

trabalho anterior para o cálculo de parâmetros de EPR em redes iônicas¹.

Resultados e Discussão

Nas otimizações de geometria realizadas, observamos que os valores otimizados para a distância de ligação M-Cl foram próximos aos valores das distâncias internucleares da rede pura, indicando que os cloros, próximos ao metal, não são quimicamente coordenados. Portanto, os íons dos aglomerados apresentam-se essencialmente como cloros da rede.

Os resultados para as constantes hiperfinas e para o tensor g apresentaram um bom acordo com os resultados experimentais, sendo que o funcional B3LYP foi o que apresentou o melhor acordo. O erro médio obtido, através deste funcional, para o cálculo das constantes hiperfinas foi de 11.4 % e de 1.9 % para o tensor g³.

A comparação com os trabalhos recentes para o cálculo dos parâmetros de EPR de amostras sólidas, reafirma a validade do modelo de cálculo empregado. A utilização deste modelo, conjugando descrições clássicas e quânticas, mostra ainda a possibilidade de calcular adequadamente os parâmetros de EPR em sólidos iônicos, utilizando um modelo que possui baixo custo computacional.

Conclusões

Neste trabalho, mostramos que o modelo de aglomerado embebido fornece uma representação adequada das redes iônicas, permitindo o cálculo dos parâmetros de EPR dos complexos de metais de transição. O bom acordo obtido entre os valores teóricos e experimentais, valida o modelo utilizado. Futuramente, pretendemos estender este trabalho para a análise de outras redes iônicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo financiamento desta pesquisa.

¹ Leitão, A. A.; Vugman, N. V. e Bielschowsky, C. E. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 269.

² Gaussian 03, Revision B.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

³ Esteves, M. C.; Vugman, N.V.; Leitão, A. A. e Bielschowsky, C. E. *J. Phys. Chem. A* - Publicado na WEB 06/07/2007

FT-IR SPECTRUM, DFT: 3LYP/6-311G(d) STRUCTURAL AND SPECTRA DETERMINATIONS OF TWO LINKAGE ISOMERS OF $[\text{Zn}(\text{Cys})\text{Cl}_2]^-$

Joanna Maria Ramos^{1*}(PG), Grisset Faget O.¹ (PQ), Pedro Puppin¹(PG), Judith Felcman¹(PQ), Claudio A. Soto.²(PQ). joannamaria@uol.com.br

¹ Departamento de Química – PUC-Rio. Rua Marquês de S. Vicente 225. Gávea. CEP: 22453-070 – Rio de Janeiro – RJ – Brazil.

² Instituto de Química – Departamento de Química – UFF. Morro de Valonguinho s/n. Niterói – 24210-150 – RJ – Brazil.

Key words: Linkage isomers, FT- infrared spectrum, DFT:B3LYP/6-311G (d)

Introduction

The cysteine dichloride zinc (II) potassium was synthesized and the structural analysis was carried out through the following methods: determination of the C, H, N, S and O contents, thermogravimetry, and infrared spectrum. The most probable structure for the anion complex at a minimum of energy was calculated by means of the DFT: B3LYP/6-311G(d) quantum mechanical method. The infrared spectra shows the presence of two linkage isomers, and the DFT calculations shows that the Zn-S and Zn-N central bonds are favored in the formation of the anion complex $[\text{Zn}(\text{Cys})\text{Cl}_2]^-$, being the stabilization energy equal to: $E(\text{RB} + \text{HF} - \text{LYP}) = -3421.31533275$ A. U. For the anion complex where Zn atom coordinates with the S and O (from carboxylate) atoms, the stabilization energy was -3421.30075630 A.U. Features of the infrared spectrum confirm the theoretical structural prediction. Full assignment of the vibrational spectra is proposed based on the DFT procedure, and from a carefully analysis of the distorted geometries generated by the normal modes^{1,2}.

Results and Discussions

The $3n-6 = 42$ normal modes of $[\text{Zn}(\text{Cys})\text{Cl}_2]^-$ can be subdivided as: in complex I we can define: 16 stretching, 29 bending and 7 torsion's; in complex II we found 16 stretching, 27 bending and 8 torsion's. With exception of the O-H, N-H and C-H stretching of higher vibrational energy, the remained stretching normal modes including the C=O stretching can be found as coupled modes. Overlapped bands are expected in the higher energy region of the spectrum ($2700 - 3500 \text{ cm}^{-1}$), and as a way to characterize these bands we have used the deconvolution analysis, and we have also calculated the second derivative of the band spectrum. The Zn-S stretching has a higher participation in the normal modes found at 298 cm^{-1} (IR), (266 cm^{-1} calc.) with 16%, and at 383 cm^{-1} (IR), (312 cm^{-1} calc.) with 14%.

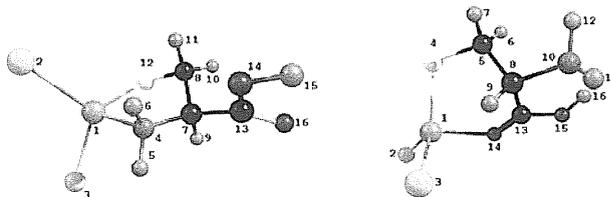


Figure 1. Calculated structure of the two linkage isomers of the $[\text{Zn}(\text{cyst})\text{Cl}_2]^-$ complex

The Zn-O stretching spread out taking part in the composition of several vibrational modes with different and low percentage of participation. In the wavenumber calculated at 649 cm^{-1} , $648(\text{IR}) \text{ cm}^{-1}$, the assignment can be writing as: $\delta(\text{NCC}) 18\% + \delta(\text{CCS}) 14\% + \nu(\text{CN}) 10\% + \nu(\text{ZnO}) 8\%$. For the wavenumber calculated at 523 cm^{-1} , $538 \text{ cm}^{-1}(\text{IR})$, the most probable assignment considering the percentage of deviation of the geometrical parameters is: $\delta(\text{CC}=\text{O}) 17\% + \delta(\text{NCC}) 10\% + \nu(\text{CC}) 10\% + \nu(\text{ZnO}) 7\%$.

Conclusions

Vibrational assignments of bands in the infrared spectrum the two $[\text{Zn}(\text{Cys})\text{Cl}_2]^-$ anions complexes have been done based in the procedure: the DFT:B3LYP/6-311G quantum mechanical calculation. For the framework or skeletal vibrations, the most probable assignment was based in the interpretation of the distorted geometry of the normal modes, having as focus the study of the percentage of deviation of the geometrical parameters. The results suggest the proposed structures depicted in Figure 1 as the most probable.

Acknowledgements

J.M.Ramos, C.A.T. Soto e J.Felcman thanks the CNPq for financial assistance and research grant.

¹ Ramos,J.M; Versiane.O; Felcman,J.; Soto,C.A.T. *Spectrochim Acta A* 2007,67 (3,4)1037.

² Ramos, J.M; Versiane.O; Felcman,J.; Soto,C.A.T. *Spectrochim Acta A* 2007,67 (3,4)1046

CÁLCULOS DFT DOS PARÂMETROS DE EPR NO ARSENETO DE GÁLIO

Marcos C. Esteves(PG)^{1*}, Alexandre B. da Rocha (PQ)¹, Ney V. Vugman(PQ)², Carlos E. Bielschowsky(PQ)¹

¹Instituto de Química e ²Instituto de Física – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Palavras Chave: EPR, DFT, tensor g, GaAs.

Introdução

A presença de defeitos do tipo As_{Ga} nas redes de GaAs tem sido cada vez mais investigadas devido a sua importância tecnológica¹. O defeito de As_{Ga} é obtido formalmente pela troca de um átomo de gálio por um outro de arsênio. Quando o sistema é submetido à radiação ionizante, gera o defeito

paramagnético As_{Ga}^+ , que pode ser estudado pela ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

Em trabalhos anteriores^{2,3}, mostramos a viabilidade do cálculo dos parâmetros de EPR para complexos de metais de transição, em redes de NaCl e KCl, através de um modelo de aglomerado embebido, que incorpora descrições clássicas e quânticas. Neste trabalho, propomos um modelo de aglomerado para a determinação da estrutura

eletrônica e parâmetros de EPR do defeito As_{Ga}^+ da rede de arseneto de gálio

Resultados e Discussão

Os cálculos da constante hiperfina e do tensor g foram realizados utilizando o pacote computacional Gaussian03⁴. A metodologia de cálculo empregada foi a teoria do funcional densidade (DFT), funcional B3LYP.

A descrição da rede foi realizada utilizando a aproximação do modelo de aglomerados. Dentro desta aproximação construímos dois modelos. No primeiro, que denominaremos de modelo A, o aglomerado é constituído por 40 átomos da rede, acrescido de 42 átomos de hidrogênio que completam as valências (Figura 1).

No segundo modelo, que denominaremos de modelo B, o cluster descrito anteriormente é inserido numa cavidade que possui a constante dielétrica do arseneto de gálio, conforme a metodologia PCM. Através deste segundo modelo procuramos verificar a influência das interações de longo alcance nos valores das propriedades de interesse.

As otimizações das coordenadas dos aglomerados foram realizadas apenas para as distâncias de ligação dos primeiros vizinhos ao defeito. Este processo de otimização restrita é importante pois permite apenas uma relaxação local, que é fundamental para o cálculo das constantes hiperfinas, enquanto a estrutura global

do aglomerado é mantida nas coordenadas do arseneto de gálio puro.

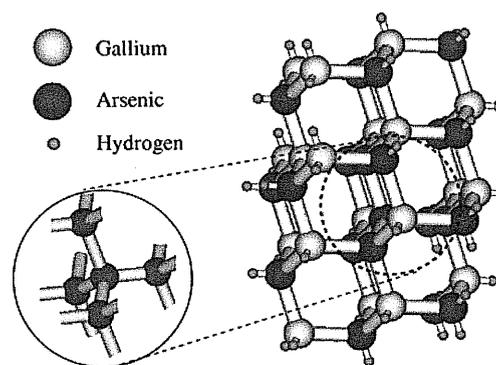


Figure 1 – Modelo de cluster A

Os valores obtidos para os parâmetros de EPR através do modelo A apresentaram um bom acordo com os dados experimentais, fornecendo um erro médio de 2.2 % para as constantes hiperfinas e 1.1 % para o tensor g.

O modelo de cluster B apresentou uma pequena melhora nos resultados: o erro no cálculo das constantes hiperfinas foi de 0.7 % e, para o tensor g, foi de 1.1 %. Através destes resultados, notamos que a inclusão do PCM à metodologia não realiza mudanças significativas nos resultados.

Conclusões

Os resultados obtidos para os parâmetros de EPR mostram que a metodologia utilizada, neste trabalho, é adequada para o cálculo dos parâmetros de RPE na rede de GaAs. Pretendemos estender este trabalho para a determinação de parâmetros de EPR em outras redes covalentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq por fornecer bolsas de pesquisadores (NVV, ABR e CEB) e a CAPES por fornecer uma bolsa de doutorado (MCE). Agradecemos ao Dr. Alexandre Amaral Leitão por disponibilizar recursos computacionais para a realização deste trabalho.

¹ Overhof, H. e Overhof, J.-M. *Phys. Rev. B*, **2005**, *72*, 115205.

² Leitão, A. A.; Vugman, N. V. e Bielschowsky, C. E. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 269.

³ Esteves, M. C.; Vugman, N.V.; Leitão, A. A. e Bielschowsky, C. E. *J. Phys. Chem. A. – Publicado na WEB* 06/07/2007

⁴ Gaussian 03, Revision B.05, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

ESTUDO TEÓRICO *AB INITIO* DA TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA INTRAMOLECULAR NO ESTADO EXCITADO DO 2-(2'-HIDROXIFENIL)BENZOXAZOL.

Lívia Streit (IC)¹, Leandro Greff da Silveira (PQ)², Paulo Roberto Livotto (PQ)^{1*}

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. *livotto@iq.ufrgs.br.

²Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões.

Palavras Chave: cálculos teóricos, transferência de próton, 2-(2-hidroxifenil)benzoxazol.

Introdução

Moléculas que apresentam a transferência protônica intramolecular no estado excitado (*Excited State Intramolecular Proton Transfer* – ESIPT), como o 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol, HBO, apresentam espectro de emissão com grande deslocamento de Stokes, o que gera um grande interesse fotofísico e fotoquímico, possibilitando um grande número de aplicações tecnológicas dessas moléculas.

O mecanismo do processo de ESIPT ainda está sujeito a algumas controvérsias quanto à forma da curva de potencial da transferência do próton e quanto às espécies envolvidas no ciclo, mesmo após anos de pesquisa^{1,2}. Os métodos quânticos computacionais aparecem como uma ferramenta muito útil para o desenvolvimento de estudos que permitem a melhor compreensão desses sistemas.

Neste trabalho apresentamos um estudo teórico *ab initio* do ciclo de ESIPT do HBO, que ocorre através de reações de isomerização tautoméricas ceto-enólicas nos estado fundamental e excitado, visando caracterizá-lo estrutural e energeticamente.

Resultados e Discussão

O ciclo de ESIPT do HBO ocorre através da absorção de radiação pela espécie enólica no estado fundamental (¹E), gerando a espécie singlete excitada (¹E*) que, após uma reação de transferência de próton ultra-rápida, forma a espécie cetônica excitada (¹K*). Esta espécie, por sua vez, emite radiação decaindo para a forma cetônica no estado fundamental (¹K) que retoma a forma enólica após nova transferência protônica. Eventualmente as etapas no estado excitado podem se realizar através das espécies tripletes (³E* e ³K*) por cruzamento entre sistemas de ¹E*. Estas espécies foram estudadas teoricamente utilizando um conjunto de base 6-311G++(2d,2p), onde as espécies excitadas foram obtidas com o método CIS. O estudo das espécies no estado fundamental incluiu a análise conformacional das estruturas cetônicas e enólicas. Todos os cálculos foram realizados com o programa GAUSSIAN 98.

Os principais resultados estão resumidos na figura 1. Os resultados mostram que a forma enólica do HBO no estado fundamental é 16,47 kcal/mol mais estável que a forma cetônica e uma barreira de retrotransferência do próton de somente 3,82

kcal/mol. No estado excitado singlete a forma cetônica é mais estável em relação à forma enólica em 1,20 kcal/mol, e no estado excitado triplete a forma enólica é mais estável que a forma cetônica por 0,13 kcal/mol. As geometrias obtidas para os isômeros apresentam os anéis benzazolil e fenila no mesmo plano, nos estados fundamental e excitado, o que é consistente com o processo de fluorescência. Encontrou-se uma barreira energética na transferência do próton da ordem de 10 kcal/mol no estado excitado singlete, e uma barreira energética para a transferência ³K* → ³E* por cruzamento entre sistemas da ordem de 20 kcal/mol.

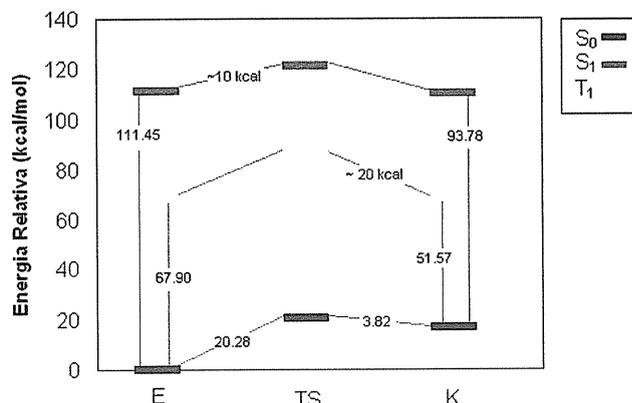


Figura 1. Energias do ciclo ESIPT do HBO.

Conclusões

Os resultados indicam que o processo de ESIPT deve ocorrer através de uma barreira de ativação. No entanto a hipótese de relaxação vibracional não pode ser inteiramente descartada devido a magnitude da barreira de ativação poder ainda ser reduzida ao se incluir efeitos de correlação. A planaridade da espécie cetônica excitada é compatível com emissão fluorescente. O processo via sistema triplete é desfavorecido pela existência de uma alta barreira entre os sistemas ³K* e ³E*.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao (CNPq) pelo financiamento deste projeto.

¹ Cohen, M. D.; Flavian, S. J. *Chem. Soc. B.* **1967**, 317.

² Cohen, M. D.; Flavian, S. J. *Chem. Soc. B.* **1967**, 321.

THE ROLE PLAYED BY HEAD-TO-TAIL CONFIGURATION ON THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF A-CYCLODEXTRIN TUBES

Cleber P. A. Anconi (PG)^{a*}, Clebio S. Nascimento, Jr (PG)^a, Hélio F. Dos Santos (PQ)^b, Wagner B. De Almeida (PQ)^a

^aLQC-MM: Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular-Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Campus Pampulha, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil.

^bNEQC: Núcleo de Estudos em Química Computacional- Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Campus Universitário, Martelos, Juiz de Fora, MG, 36036-900, Brazil.

*cleber@netuno.qui.ufmg.br

Keywords: Cyclodextrins, Molecular Tube, Binary Numbers

Introduction

The so-called "Molecular Tube" (MT), synthesized by cross-linking adjacent α -CDs in a polyrotaxane¹, is expected to act as host for large molecules in inclusion processes. These tubes can also be used as building-blocks in the formulation of novel materials. However, molecular tubes constructed with α -CD are obtained as a mixture containing entities with various molecular weights², and the molecular features determining the tube size distribution are not completely understood. In this context, we propose the use of a statistical procedure based on binary numbers to examine the molecular tube formation process.

Theoretical Details

Binary numbers can completely represent the three possible CD conformations formed in the threading process, as depicted in Figure 1. The number of CD rings of a given necklace corresponds to the number of binary digits of the sequences analysed. In our approach, the HH conformation (head-to-head) is introduced with a probability equals to P and the ^QHT conformation (head-to-tail), is introduced with probability equals to Q, where $Q=1-P$. Similarly, the TT conformation (tail-to-tail) is introduced with a probability equals to R and the ^SHT (also head-to-tail) which disputes with TT, is introduced with probability equals to S, where $S=1-R$. The superscripts stand for HT conformations obtained from HH/HT and TT/HT disputes. In addition, it was assumed that the first inclusion of a CD molecule is introduced with a probability of $\frac{1}{2}$. The two mentioned competitions are mutually excluding, as well as, the two possible outcomes obtained from those distinct competitions.

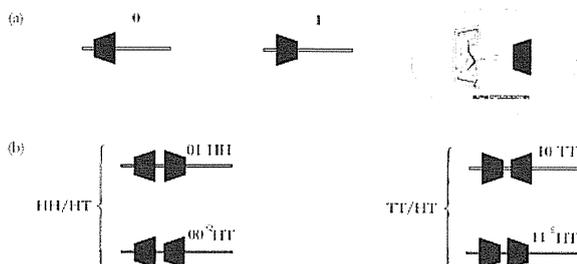


Figure 1- (a) Binary representation of CD's units included with distinct orientations. (b) Molecular conformations and related binary pair for CDs in supramolecular sequential structures.

A computer simulation program, in FORTRAN, has been developed in order to obtain the MT distribution, assuming that insufficient cross-linking is due to the existence of HT conformations. Therefore, binary sequences stored, representing polyrotaxanes, have been "fragmented" providing the numbering-average molecular weight (M_n), of the MT theoretically obtained.

Results

In the Figure 2, the results obtained, in accordance with the existence of 20% of HT conformations, in polyrotaxanes employed in MT synthesis³, have been summarized.

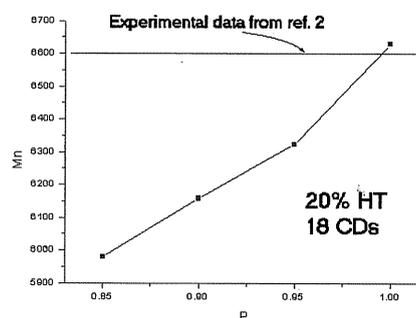


Figure 2- Theoretical M_n obtained assuming that the HT conformation is responsible for the insufficient cross-linking between adjacent α -CD's units in polyrotaxanes employed in synthesis of MT.

Conclusion

In this work, we develop a statistical model in order to study the MT molecular weight distribution. Assuming that the insufficient cross-linking between adjacent CD's units in poly-rotaxanes, is due to the existence of 20% of the head-to-tail conformations. An excellent agreement with experimental characterization of MT was obtained, for numbering-average molecular weight (M_n). These results, strongly indicates that the hypothesis made, was correct.

Acknowledgments

CNPq e FAPEMIG

¹ Harada, A.; Li, J. and Kamachi, M. *Nature* **1993**, *364*, 516.

² Ikeda, T.; Ooya, T. and Yui, N. *Polym. Adv. Technol.* **2000**, *11*, 830.

³ Miyake, K.; Yasuda, S.; Harada, A.; Sumaoka, J.; Shigekawa, H. and Komiyama, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5080.

ESTUDO DAS ESTRUTURAS E DA ESTABILIDADE DOS AGLOMERADOS MP_3 (M=B,AL,GA) UTILIZANDO O MÉTODO B3LYP

Cinara Lopes¹ (IC)* (lcinara@ita.br), Orlando Roberto-Neto² (PQ), Sylvio Canuto³ (PQ), Francisco B. C. Machado¹(PQ)

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.

³Instituto de Física - Universidade de São Paulo - São Paulo - SP.

Palavras Chave: Aglomerados, Estrutura Conformacional, DFT, Estrutura Eletrônica

Introdução

O estudo de aglomerados moleculares formados por átomos da família 13 a 15 da tabela periódica. são de grande importância tecnológica devido ao seu uso na construção de dispositivos microeletrônicos e diodos de emissão de luz, por exemplo. Devido a estas aplicações, eles vêm recebendo várias contribuições, tanto em estudos teóricos, como experimentais [1].

Os aglomerados formados por um dos elementos da família 13 com três átomos de fósforo MP_3 (M = B, Al e Ga) têm recebido algumas contribuições teórica, principalmente para aqueles formados pelos átomos de alumínio AlP_3 [1 - 5] e gálio GaP_3 [6 - 7]. No entanto, até onde sabemos, para BP_3 nenhuma contribuição foi encontrada na literatura. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo sistemático, onde é feita uma análise comparativa das propriedades moleculares e da estrutura eletrônica destes aglomerados. Para tal, utilizamos o método da teoria do funcional da densidade usando o funcional B3LYP.

Resultados e Discussão

A conformação geométrica dos aglomerados MP_3 (M = B, Al e Ga) foram investigados utilizando o método B3LYP e os conjuntos bases de Dunning aug-cc-pVTZ (VTZ) e aug-cc-pVQZ (VQZ). Cálculos de otimização de geometria e frequência vibracional foram realizados para as conformações geométricas C_{2v} , C_s e C_{3v} de simetria de spin singleto (S) e tripleto (T). Os resultados foram extrapolados para o limite do conjunto base completo (CBS).

Na Tabela ao lado estão apresentadas as energias relativas das conformações para os três aglomerados. Para os sistemas AlP_3 e GaP_3 os primeiros resultados da literatura indicavam a conformação $S-C_{3v}$ como, a mais estável [2,6], mas resultados recentes mostram que para AlP_3 a mais estável é $S-C_{2v}$ [1, 3-5] e para GaP_3 a conformação $S-C_s$ [7]. Nossos resultados estão de acordo com os dados recentes da literatura. Para o aglomerado AlP_3 a conformação mais estável é a $S-C_{2v}$ diferindo da estrutura $S-C_{2v}$ por 1,37 kcal/mol de acordo com o resultado CCSD(T)/CBS//MP2/aug-cc-pVTZ, igual a 1,57 kcal/mol [5]. Para GaP_3 nossos resultados

indicam a conformação $S-C_s$ como a mais estável, em concordância com o resultado CCSD(T)//B3LYP [7]. Para o primeiro estado excitado, nosso resultado prevê a conformação $T-C_{3v}$, embora quase degenerada com a $S-C_{2v}$. O resultado da ref. [7] prevê a conformação $S-C_{2v}$, mas não fornece resultado para o estado que calculamos na simetria $T-C_{3v}$. Para o aglomerado BP_3 , prevemos que a conformação mais estável é $S-C_{2v}$ seguida da $S-C_s$ por 29,22 kcal/mol.

Tabela. Energias relativas com energias do ponto zero (Kcal/mol) para os aglomerados MP_3 (M = B, Al e Ga) utilizando o método B3LYP.

Base	BP_3					
	S - C_{2v}	S - C_s	S - C_{3v}	T - C_{2v}	T - C_s	T - C_{3v}
VTZ	0,00	28,86	25,11	48,17	33,38	68,01
VQZ	0,00	29,07	25,33	48,31	33,48	68,39
CBS	0,00	29,22	25,48	48,41	33,56	68,67
Base	AlP_3					
	S - C_{2v}	S - C_s	S - C_{3v}	T - C_{2v}	T - C_s	T - C_{3v}
VTZ	0,00	0,73	40,37	24,97	12,43	11,37
VQZ	0,00	1,10	40,63	25,39	11,81	11,81
CBS	0,00	1,37	40,82	25,70	11,36	12,13
Base	GaP_3					
	S - C_{2v}	S - C_s	S - C_{3v}	T - C_{2v}	T - C_s	T - C_{3v}
VTZ	7,68	0,00	57,85	32,27	31,71	7,44
VQZ	7,52	0,00	57,94	32,52	31,75	7,41
CBS	7,40	0,00	58,01	32,70	31,78	7,39

Conclusões

Os aglomerados MP_3 (M = B, Al e Ga) foram estudados utilizando o método B3LYP e extrapolação de conjunto base. As conformações mais estáveis para BP_3 , AlP_3 e GaP_3 são respectivamente $S-C_{2v}$, $S-C_{2v}$ e $S-C_s$.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP.

¹Malspina T. em *Estabilidade isomérica e ligações de hidrogênio em agregados e líquidos moleculares*, Tese de Doutorado, Instituto de Física, USP, 2006.

²Feng, P. Y. e Balasubramanian, K. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 301,458.

³Archibong, E. F.; Goh, S. K. e Marynick D.S. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 361, 214.

⁴Guo, L.; Wu, H. e Jin, Z. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2004**, 684, 67.

⁵Malspina, T.; Coutinho, K. e Canuto, S. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 411, 14.

⁶Feng, P. Y e Balasubramanian, K. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 288, 1.

⁷Archibong, E. F. e Mvula, E. N. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 391, 325.

PEPTÍDEOS ANTIMICROBIANOS: ESTUDOS PRELIMINARES DA ESTRUTURA DA PROTEGRINA E DA GOMESINA, EM MEIO AQUOSO.

Jorge Ricardo Moreira Castro (PG)*, Léo Degreève (PQ)

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo Av. dos Bandeirantes, 3900 14040-901 – Ribeirão Preto – SP

jrcastro@usp.br

Palavras Chave: Protegrina, gomesina, peptídeos antimicrobianos.

Introdução

Um sério problema que a humanidade enfrenta atualmente é a resistência desenvolvida por microorganismos aos antibióticos. Contudo a natureza tem se mostrado sábia porque os organismos vivos (plantas, animais vertebrados e invertebrados, fungos e bactérias) estão driblando este problema, muitos deles produzindo peptídeos antimicrobianos, uma estratégia de proteção que tem se mostrado bastante eficiente. A protegrina (RGGRLCYCRRRFCVVCVGR-NH₂) e a gomesina (PCACRRLCYKQRVCVTCRGR-NH₂) são peptídeos antimicrobianos que possuem 18 resíduos de aminoácidos e conformação dobra- β estabilizada por duas pontes dissulfeto. Eles atuam na membrana celular de bactérias gram-positiva e negativa e também em alguns fungos, por meio de mecanismos ainda não muito bem conhecidos, demonstrando assim um amplo espectro de ação. Desta forma, o objetivo deste trabalho é investigar, por meio de simulação molecular, a estrutura destes peptídeos em meio aquoso, com o intuito de se verificar a existência ou não de semelhanças que possam contribuir para o melhor entendimento dos seus mecanismos de ação.

Resultados e Discussão

O comportamento da protegrina e da gomesina em água foi analisado, por simulação de dinâmica molecular, utilizando-se o pacote GROMACS, campo de força GROMOS96, modelo spc para as moléculas de água, tempo de integração de 2,0 fs e raio de corte de 1,0 nm. As forças de longo alcance foram tratadas pelo algoritmo PME. As regiões mais flexíveis dos peptídeos e de seus resíduos foram identificadas por meio das informações obtidas pela raiz quadrada dos desvios quadráticos médios (RMSD) em relação à estrutura inicial (Fig.1). Os resíduos que podem se ligar às regiões polares e apolares dos lipídios constituintes da membrana celular foram identificados pelas áreas hidrofóbicas, hidrofílicas acessíveis ao solvente, pelas energias de interação inter e intramoleculares para cada resíduo em conjunto com os valores de anfipatia¹.

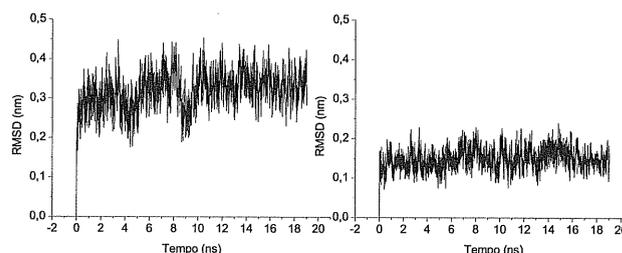


Figura 1. RMSD das regiões mais flexível (3) e menos flexível (4) da gomesina.

Informações sobre os ângulos de Ramachandran e as ligações de hidrogênio indicam que estes peptídeos apresentam mais de uma conformação estável em solução aquosa. Estas observações são confirmadas pelos histogramas das energias por resíduo e pelos RMSD por resíduo que apresentam perfis multimodais. Os RMSD mostram que em ambos os peptídeos ocorre uma menor movimentação na 4ª região (região entre as duas últimas cisteínas da cadeia). Estas informações em conjunto com os valores de anfipatia sugerem que existem regiões responsáveis pela fixação do peptídeo na membrana e regiões responsáveis pela sua ruptura. Estas regiões devem apresentar flexibilidade suficiente para se agregar às superfícies das membranas.

Conclusões

As várias conformações detectadas por diversas propriedades possivelmente estão relacionadas com o amplo espectro de ação apresentado pelos peptídeos, uma vez que conformações diferentes podem permitir que estes se adaptem melhor aos diferentes tipos de membranas, tornando as interações mais eficientes de forma a apresentar atividades antimicrobianas sobre diversos microorganismos diferentes.

Agradecimentos

CAPES

CNPq

FAPESP

¹ Mazzé, F. M.; Fuzo, C. A. e Degreève, L.; *Biochimica et Biophysica Acta*, 2005, 1747, 35.

GERAÇÃO DE BASES ATÔMICAS APLICANDO-SE NOVA PROPOSTA DE DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES GRIFFIN-WHEELER-HARTREE-FOCK.

Ricardo Celeste¹ (PQ)*, Roberto Luiz Andrade Haiduke² (PQ) e Albérico Borges Ferreira da Silva³ (PQ)

(1) UNICENTRO (rccricardoceleste@yahoo.com.br), (2) UFPR, (3) IQSC-USP

Palavras Chave: Coordenada Geradora Hartree-Fock, Bases Gaussianas, Bases Atômicas.

Introdução

Em 1986, uma versão integral das equações Griffin-Wheeler-Hartree-Fock (GW-HF) foi apresentada na literatura¹, inspirada no Método da Coordenada Geradora (MCG), introduzido por Griffin e Wheeler nos anos 1950². A versão integral das equações de Hartree-Fock foi denominada de Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (MCG-HF) e uma de suas primeiras aplicações foi na geração de bases atômicas universais.

Recentemente, foi proposto por Barbosa e da Silva³ uma modificação no modo de se obter as bases do MCG-HF, gerando funções de base Gaussianas acuradas tão boas ou melhores que aquelas até então obtidas, com a vantagem de serem mais compactas e mais eficientes.

Esta modificação no esquema de escolha das funções de base está implementada no pacote computacional denominado **GENBASIS**.

Aplicou-se este novo esquema de discretização das equações GW-HF para obtenção de bases gaussianas atômicas, via MCG-HF, que serão usadas em cálculos atômicos e moleculares.

Resultados e Discussão

Desenvolvemos bases para os átomos de Lítio a Criptônio. As bases estendidas são de tamanho 18s e 12p para o primeiro período (Li-Ne), 20s e 14p para o segundo período (Na-Ar) e 22s, 14p e 10d para o terceiro período (Ca-Kr). As bases obtidas foram contraídas ao nível de bases quádrupla e quádrupla zeta na valência. O critério de qualidade adotado para as bases estendidas é a diferença de energia, comparadas aos resultados Hartree-Fock Numérico⁴ (HFN), menores que um *mhartree*.

Como se pode ver a partir da Tabela 1, as energias obtidas estão em excelente concordância com o melhor resultado numérico da literatura. As contrações das bases visaram à obtenção de conjuntos contraídos que fossem competitivos, ou melhores, do que as bases contraídas de Pople e de Dunning.

Tabela I. Resultados de Energia para alguns átomos dos primeiro, segundo e terceiro períodos.

Átomo	Base (*)	E (Hartrees)	HFN (Hartrees)
C	18s12p	-37.68861156	-37.68861895
N	18s12p	-54.40092986	-54.40093419
O	18s12p	-74.80939233	-74.80939845
P	20s14p	-340.7187246	-340.7187808
S	20s14p	-397.5048377	-397.5048958
Cl	20s14p	-459.4820074	-459.4820721
Fe	22s14p10d	-1262.443465	-1262.443665
Co	22s14p10d	-1381.414337	-1381.414553

* Estas bases foram contraídas para quádrupla e quádrupla zeta na valência e levam ao mesmo valor de energia das bases estendidas. As contrações quádrupla e quádrupla zeta, respectivamente, para os átomos apresentados na tabela são: primeiro período: [5s,4p] e [6s,5p]; segundo período: [6s,5p] e [7s,6p]; terceiro período: [7s,5p,4d] e [8s,6p,5d].

Conclusões

Os valores das energias obtidos para os elementos de Lítio a Criptônio, nos levam a afirmar que estes conjuntos de funções de bases serão de grande utilidade em cálculos moleculares.

Agradecimentos

Fundação Araucária, CAPES, CNPq.

¹ Mohallem J.R., Dreizler, R. M. e Trsic, M. Int. J. Quant. Chem. Symp, **1986**, 20, 45.

² Griffin, J. J. e Wheeler, J. A. Phys. Rev., **1957**, 108, 311.

³ Barbosa, R. C. e Da Silva, A. B. F., Mol. Phys., **2003**, 101, 1073.

⁴ Bunge, C. F., Barrientos, J. A., Bunge, A. V. e Cogordan, J. A., Phys. Rev. A, **1992**, 46, 3691.

A COMPUTATIONAL STUDY OF THE H + C₂H₅OH REACTION

Edson F. V. de Carvalho¹ (PG)*, Francisco B. C. Machado¹ (PQ), Orlando Roberto-Neto² (PQ)
edfcar@ita.br

¹ Departamento de Química - Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos – SP.

² Divisão de Aerotermodinâmica e Hipersônica, Instituto de Estudos Avançados – São José dos Campos – SP.

Keywords: C₂H₅OH, energetic, transition state.

Introduction

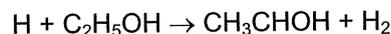
This work represents an initial step in a long project which goal is to employ electronic structure and chemical dynamics methods in the study of hydrogen abstraction reactions of ethanol.¹ HF-DFT, MP2, CCSD(T), and CASSCF approaches will be used in energetic and structural characterizations of the reactants, products, and the transition states, as well as, in the calculations of the intrinsic reaction coordinates (IRC) from the H + C₂H₅OH reactions. Methods of energy extrapolations will be used in order to achieve more accurate values of the classical barrier heights and reaction energies. The computed electronic and structural data will be employed in order to compute chemical dynamics properties, with the Variational Transition State Theory (VTST) approach. Rate constants in function of temperature, activation energies, kinetic isotope effects, are some of the chemical kinetic properties to be computed. One of the targets of this project is to complement, and to achieve more accurate kinetic and thermochemical data from the combustion chemistry of ethanol. Another target of this work is figured out methods with a reliable balance between cost and accuracy in the construction of potential energy surfaces and in the computation of thermochemical and kinetics for combustion reactions. Electronic structure calculations will be carried out with the GAUSSIAN and MOLPRO codes, and the POLYRATE program will be applied in the computation of chemical dynamics observables.

Results and Discussion

In a first step, the stationary points of the first channel were identified for local minima and the transition state by vibrational analysis using the MP2 methods combined with the cc-pVTZ correlation-consistent basis sets of Dunning. Next, using the MP2/cc-pVTZ geometries, single-point calculations were carried out with the CCSD(T) approach and the cc-pVTZ and cc-pVQZ basis sets. Additionally, the extrapolation scheme of Halkier et al.² is also used to estimate the energetic values at the complete basis set (CBS) limit. Effects of core correlation are also computed using the cc-pCVTZ basis sets. Calculations show a quasi-collinear \angle CHH angle (178.6 degree) of H attack on the transition structure. A high value for the imaginary frequency (1739i cm⁻¹) calculated with the MP2/cc-pVTZ method indicates a high curvature at the top of

the potential surface, and the importance of tunneling corrections for the accurate calculations of the rate constants. This result is in disagreement with a previous B3LYP/6-311+G(d,p) study which predicts a low value for the imaginary frequency (958i cm⁻¹).³ Note that the DFT and HF-DFT methods usually give artificially lower imaginary frequencies for the transition structures, when compared with the MP2 and CCSD(T) methods.⁴

Table 1. Energetics (in kcal/mol) with the CBS corrections using the method of Halkier et. al.[2].



Method	$\Delta V_i^\#$	ΔE
MP2/cc-pVTZ	12.33	-2.81
CCSD(T)/cc-VTZ	7.89	-7.29
CBS _{T-Q}	7.78	-7.31
CCSD(T)/cc-pCVTZ	7.89	-7.34
CCSD(T)(full)/cc-pCVTZ	7.93	-7.27

Conclusions

We have carried out MP2/cc-pVTZ calculations of energies, equilibrium geometries, and harmonic frequencies of the stationary states for the H + C₂H₅OH → CH₃CHOH + H₂ hydrogen abstraction reaction. Concerning the \angle CHH angle in the transition structure, a quasi-linear structure is predicted. CCSD(T) single-point calculations and CBS extrapolated values of the barrier heights and reaction energies were also evaluated in order to help build a whole view of the energetics of the first and more important reactive channel of this reactional system.

Acknowledgments

CNPq, FAPESP, ITA-CTA.

¹ Marinov, M, *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, 31, 183.

² Halkier, A.; Helgaker, T.; Jørgensen, J.; Klopper, W.; Koch, H.; Olsen, J.; Wilson, A. K., *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 294, 45.

³ Park, J; Xu, F., Lin, M. C., *J. Chem. Phys.* **118**, 9990, 2003.

⁴ Roberto-Neto, O; Machado, F. B. C.; Ornellas, F. R., *Chem. Phys.* **2005**, 315, 27.

ESTUDO QUALITATIVO DA RELAÇÃO ESTRUTURA-ATIVIDADE DE DERIVADOS DO ÁCIDO ABIÉTICO CONTRA ARTEMIA SALINA.

João Paulo Ataíde Martins¹ (PG), Marinaldo Sousa de Carvalho¹ (PG), Paulo Mitsuo Imamura¹ (PQ), Márcia Miguel Castro Ferreira¹ (PQ)*

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas – SP

*marcia@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: ácido abiético, DFT, PCA, HCA, KNN

Introdução

Uma das principais fontes de ácidos diterpênicos no Brasil é a resina do *Pinus elliottii* utilizada amplamente em reflorestamento, principalmente na região sul do Brasil, onde a madeira é empregada na fabricação de papéis, tábuas, etc.

O breu extraído de *Pinus elliottii*, contém ácidos diterpênicos de fórmula molecular $C_{20}H_{28}O_2$, constituída principalmente pelo ácido abiético e em menor quantidade, os ácidos levopimárico, palústrico e neoabiético¹.

Os ácidos mencionados constituem uma das principais fontes de compostos diterpênicos utilizados na síntese de diversas substâncias biologicamente ativas.

O objetivo deste trabalho é o estudo da relação estrutura-atividade de um conjunto de derivados do ácido abiético contra o microorganismo *artemia salina*, visto que a atividade contra este microorganismo é um indicio de atividade antitumoral.

Resultados e Discussão

As moléculas tiveram suas geometrias otimizadas no nível de teoria DFT/B3LYP com conjunto de base 6-31G(d,p) utilizando-se o programa Gaussian 03. A partir das estruturas otimizadas foram obtidos descritores eletrônicos, topológicos e estéricos utilizando-se os softwares Gaussian, Marvin e Hyperchem.

Uma análise exploratória de dados foi feita no intuito de separar as espécies ativas (dose letal inferior a 30 $\mu\text{g/mL}$) das inativas utilizando-se as ferramentas quimiométricas (PCA) e (HCA)². Após seleção de variáveis, os resultados dessas análises mostraram uma separação entre compostos ativos e inativos, com exceção de três amostras inativas que apareceram entre as ativas (Figura 1).

Dentre as variáveis selecionadas encontram-se 2 variáveis eletrônicas, 2 variáveis topológicas (relacionadas à forma/ramificação) e 1 variável estérica. Uma análise de classificação foi feita utilizando-se o método KNN (Tabela 1) e com 3 vizinhos observou-se que as mesmas 3 amostras

classificadas incorretamente com o PCA também foram classificadas incorretamente com o KNN.

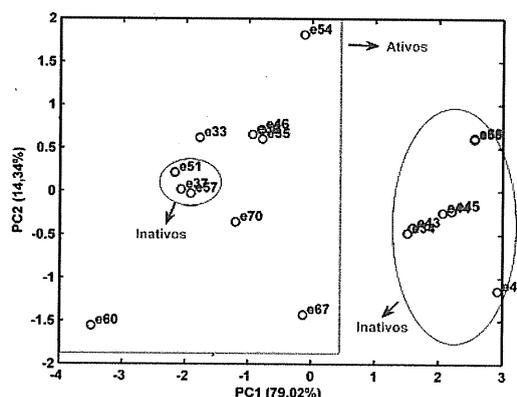


Figura 1. Gráfico de escores obtidos no PCA

Tabela 1. Resultados obtidos com a análise KNN

	Acertos	Erros
Ativos	8	0
Inativos	7	3

Cálculos de otimização estão sendo feitos em duas outras moléculas com o objetivo de fazer a previsão com o modelo KNN obtido.

Conclusões

As análises quimiométricas realizadas no conjunto de moléculas estudadas mostraram bons resultados na separação das moléculas ativas das inativas com 83,33% de acerto. Os descritores selecionados para a construção dos modelos serão utilizados para a proposição de um mecanismo de ação para essas moléculas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelos recursos disponibilizados à pesquisa.

¹IKAN, R. *Natural Products: A laboratory guide*. Jerusalém, Israel Universities Press, 1969, 301p

² Martens, H. e Naes, T., em "Multivariate Calibration"; John Wiley & Sons, New York 1989.

ESTUDO TEÓRICO DA ATIVIDADE DE TIOSSEMICARBAZONAS CONTRA *SALMONELLA TYPHIMURIUM*.

João Paulo Ataíde Martins²(PG), Samuel Anderson Alves de Sousa¹(PG)*, Márcia Miguel Castro Ferreira²(PQ), José Machado Moita Neto¹(PQ)

1-Departamento de Química, Universidade Federal do Piauí, 64049-550, Teresina, PI, Brasil.
*samuel2006@ufpi.br

2-Laboratório de Quimiometria Teórica e Aplicada, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-974, Campinas, SP, Brasil.

Palavras Chave: QSAR, PLS, tiossemicarbazonas.

Introdução

As tiossemicarbazonas constituem uma classe de compostos com amplo espectro de ação farmacológico. Segundo alguns autores estas atividades biológicas estão relacionadas com a alta afinidade das tiossemicarbazonas à enzima ribonucleotídeo reductase (RNR) que catalisa a etapa principal na síntese de deoxiribonucleotídeos necessários à biossíntese do DNA participando assim na divisão celular. Por outro lado a ação das tiossemicarbazonas vem sendo também associada à capacidade em formar complexos com cátions metálicos.

O objetivo deste trabalho foi investigar a ação antibacteriana de uma classe de doze tiossemicarbazonas frente à *Salmonella typhimurium*, um dos principais microorganismos causadores de infecções alimentares, realizando um estudo de relação quantitativa entre a estrutura e a atividade (QSAR) a partir de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).

Resultados e Discussão

As estruturas e atividades antibacterianas de 12 compostos frente às cepas de *Salmonella typhimurium* (Concentração Inibitória Mínima – MIC) das tiossemicarbazonas foram obtidas na literatura (Pandeya *et al.*, 1999). Na obtenção de descritores eletrônicos e estruturais utilizou-se cálculos *ab initio* com o pacote Gaussian 03W. Os cálculos foram realizados pelo método RHF com função de base 6-31G** com otimização de geometria. Os valores do logaritmo do coeficiente de partição octanol-água (logP) foram calculados utilizando o programa CS ChemProp do pacote ChemOffice. O modelo PLS foi obtido através do *software* estatístico Pirouette.

O modelo PLS com duas variáveis latentes obteve um Q^2 (quadrado do coeficiente de correlação da validação cruzada) igual a 0,85 na validação cruzada pela metodologia *leave-one-out*. Os descritores mais importantes para o desenvolvimento do modelo foram os comprimentos de ligação entre os carbonos a-b e c-d (figura 1), a carga atômica do oxigênio e o calor de formação dos compostos.

O valor de Q^2 indica uma alta qualidade no modelo PLS na predição das atividades para a classe de compostos estudada.

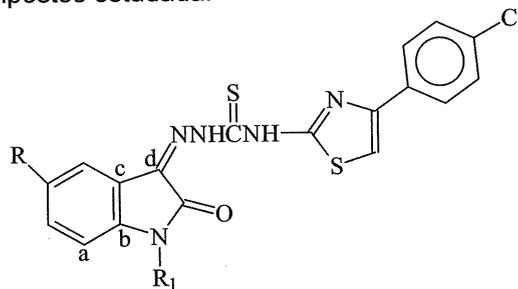


Figura 1. Estrutura geral das tiossemicarbazonas estudadas.

O envolvimento de comprimentos de ligação entre os descritores mais importantes sugere que o mecanismo de ação das tiossemicarbazonas passa por “encaixes”. Este aspecto conformacional ressalta a importância de uma similaridade geométrica entre a molécula ativa e o sítio no substrato (RNR). Este fator é ainda reforçado pela importância do calor de formação no modelo obtido.

A importância da carga eletrostática no átomo de oxigênio indica a influência de uma transferência eletrônica (ligação coordenada) para orbitais com energia e orientação suficiente para interação com a tiossemicarbazona, o que deve ocorrer com os pares de elétrons livres do oxigênio.

Estes resultados promissores indicam a necessidade de um aprofundamento no estudo envolvendo análises conformacionais e docking.

Conclusões

A boa qualidade do modelo PLS aliada aos descritores mais importantes obtidos sugere que a ação das tiossemicarbazonas envolve aspectos geométricos e de transferência eletrônica. O modelo sugere os locais da molécula onde as interações ocorrem.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido.

Pandeya, S. N.; Sriram, D.; Nath, G.; DeClercq, *Eur. J. Phar. Scien.* 1999, 9:25-31.

CROSS SECTION CALCULATIONS FOR ELASTIC ELECTRON SCATTERING FROM AMINO ACIDS

Manoel Gustavo Petrucelli Homem^{*} (PQ), Lee Mu-Tao (PQ) and Ione Iga (PQ)

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

*mghomem@yahoo.com.br

Keywords: cross section, elastic scattering, amino acid, independent atom model

Introduction

The interaction of electrons with biological molecules has received increasing attention, both theoretically and experimentally, due to the role played by these interactions for understanding of radiation damage induced by exposure of the human body to ionizing radiations (VUV, x-rays, γ -rays, etc.) [1-4]. Recent studies have shown that low- and intermediate-energy electron collisions with DNA and its constituents can induce significant damages, including single- and double-strand breaks[1]. In view of the above considerations, the knowledge of cross sections for electron scattering from a variety of such biological molecules would certainly be of interest. In this work, we presented differential, integral and momentum-transfer cross sections for elastic collisions between electrons and amino acids (glycine and alanine) in the 50-1000eV energy range. The calculations are performed using the independent atom model (IAM) [5] and is used an optical potential composed by the static, exchange, correlation-polarization and absorption contributions to represent the dynamics of the interaction [6].

Results and discussion

Fig.1 shows the calculated differential cross sections (DCS) for the elastic electron scattering from alanine at 100, 300 and 500 eV. The present results were obtained considering only the static, exchange and correlation-polarization parts of the interaction potential. Fig. 2 shows the integral elastic cross sections (IECS) for alanine and glycine. To our knowledge, there is no other theoretical or experimental data for elastic electron scattering from amino acids available for comparison. However, recent studies have shown that for the intermediate-energy electron collisions, quite reliable DCS can be obtained using the IAM, particularly for incident energies above 300 eV [7]. The complete results obtained will be presented during the conference.

Conclusion

Using relatively simple but reliable approaches, i.e. the independent atom method, cross sections for elastic electron collisions have been computed for wide range of the collision energies. The present results can be useful in a detailed analysis of ionizing radiation damage.

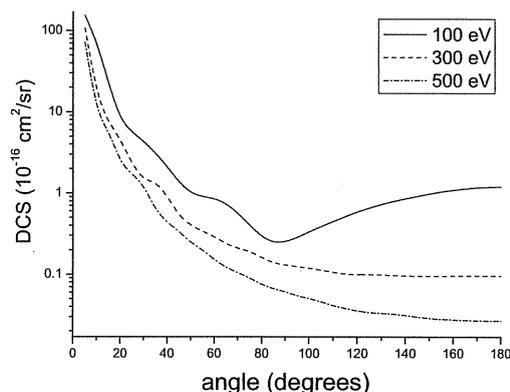


Figure 1. Differential cross sections (DCS) for elastic e⁻-alanine scattering at 100, 300 and 500eV.

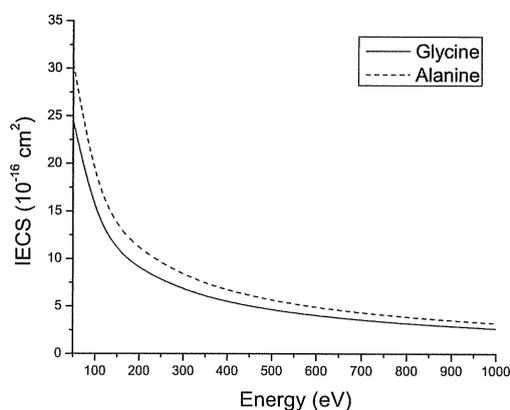


Figure 2. Integral elastic cross sections (IECS) for alanine and glycine electron scattering in the 50-1000eV energy range.

Acknowledgements

This work is supported by FAPESP and CNPq.

- ¹ Sanche, L., *Eur. Phys. J. D* **2005**, 35, 367.
- ² Mozejko, P.; and Sanche, L. *Radiat. Environ. Biophys* **2003**, 42, 201.
- ³ Mozejko, P.; and Sanche, L. *Radiat. Phys. Chem.* **2005**, 73, 77.
- ⁴ Bouchiha, D.; Gorfinkiel, J. D.; Caron, L. G. and Sanche, L. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2006**, 39, 975.
- ⁵ Mott, N. F.; Massey, H. S. W. *The theory of atomic collisions* **1965**, Oxford University Press, Oxford.
- ⁶ Salvat, F. *Phys. Rev. A* **2003**, 68, 012708.
- ⁷ Iga, I.; Sanches, I. P.; de Almeida, E.; Sugohara, R.T.; Rosani, L.; Lee, M.-T. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2007**, 155, 7.

AJUSTE NÃO-LINEAR DE FUNÇÕES Q-GAUSSIANAS ÀS INTEGRAIS ATÔMICAS SEMI-EMPÍRICAS ATRAVÉS DO MÉTODO GSA.

Higo L. B. Cavalcanti¹(IC)*, Alfredo M. Simas² (PQ), Kleber C. Mundim³ (PQ) e Gerd B. da Rocha¹(PQ).

¹Departamento de química – UFPB, Campus I João Pessoa – PB, CEP: 58051-900.

²Departamento de química Fundamental – UFPE, Recife – PE, CEP: 50670-901.

³Instituto de Química – UnB, Brasília – DF, CEP: 70904-970.

email: higo.lima@gmail.com

Palavras Chave: GSA, q-Gaussianas, Integrais atômicas, NDDO.

Introdução

A área de química teórica vive um momento de grande entusiasmo com a possibilidade do tratamento quântico completo de moléculas importantes em bioquímica contendo dezenas de milhares de átomos. Esse fato passou a ser possível após o surgimento de técnicas que escalonam o tempo de computação e o uso da memória linearmente com o tamanho do sistema. Podemos citar por exemplo: MOZYME, LocalSCF, FMO, CG-DMS, D&C, entre outros.

Num cálculo semi-empírico, a computação das integrais atômicas e a montagem da matriz de Fock escalonam com N^2 e a diagonalização da matriz de Fock com N^3 , onde N é o número de átomos do sistema molecular. Dessa forma, esses pontos precisam ser reformulados numericamente ou evitados na tentativa de fazer com que o cálculo passe a escalar apenas com N .

Esse trabalho é o primeiro passo na tentativa de apresentar uma nova técnica de escalonamento linear para cálculos semi-empíricos de biomoléculas.

Resultados e Discussão

Num cálculo semi-empírico do tipo MNDO ou AM1, para cada par de átomos contendo uma base de orbitais s e p existem 22 integrais de repulsão eletrônica de dois-centros. A forma geral para essas integrais, considerando o modelo de expansão de multipolos, usado nesses métodos é dada por:

$$(\mu_A \nu_A | \lambda_B \sigma_B) = \sum_{l_1 l_2 m} \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2l_1} \sum_{j=1}^{2l_2} \frac{1}{[R_{AB}^2 + (\rho_{l_1}^A + \rho_{l_2}^B)^2]^{3/2}}$$

Como podemos ver, mesmo as integrais semi-empíricas são complicadas de se calcular. No caso de algumas integrais associadas a altos momentos de multipolo, podemos encontrar somas de dezenas de parcelas numericamente custosas de se calcular.

Nesse trabalho, nós nos preocupamos em reduzir o tempo de computação das integrais atômicas de um cálculo semi-empírico, ajustando a essas uma única função denominada de q-Gaussiana através da aplicação sucessiva de métodos não-lineares de

ajustes de funções. Usando esse procedimento, agora, essas integrais podem ser substituídas apropriadamente por uma única função ajustada, muito mais simples e muito mais fácil de ser calculada, do tipo:

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \beta_{\mu\nu\lambda\sigma} \left[1 - (1 - q_{\mu\nu\lambda\sigma}) - \alpha_{\mu\nu\lambda\sigma} (R - R_{\mu\nu\lambda\sigma})^\gamma \right]^{1-q_{\mu\nu\lambda\sigma}}$$

onde, α , β , γ , q e R , são os parâmetros que definem essa função.

Apresentaremos os resultados dos ajustes de funções q-Gaussianas para substituir a computação das 22 integrais atômicas semi-empíricas surgidas para cada par envolvendo os seguintes átomos: H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br e I e para os métodos AM1, PM3 e RM1, cerca de 3 mil integrais ajustadas.

O procedimento de ajuste seguiu as etapas: (1) para cada integral foi gerado um conjunto de pontos variando a distância interatômica de 0.5Å até 100Å, em passos de 0.01Å, e em seguida, (2) empregou-se uma seqüência de métodos de ajustes de funções: GSA (*Generalized Simulated Annealing*), Simplex e Levenberg-Marquardt.

Os nossos resultados revelaram que a metodologia empregada no ajuste de curvas aos pontos gerados funciona muito bem. O erro χ^2 que obtivemos fica em média da ordem de 10^{-9} . Sendo que em certos casos encontramos erros χ^2 da ordem de 10^{-13} , o que revela uma ótima qualidade do ajuste.

Conclusões

Com essa técnica, esperamos reduzir bastante o esforço computacional para a computação dessas integrais.

Por fim, essa técnica está sendo implementada na versão de domínio público do programa MOPAC para ser usada na computação de sistemas grandes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao IMMC, CNPq (projeto Universal/2006 e bolsas) e a Fapesq/PB.

COMBINAÇÃO DE DOCKING MOLECULAR E QM/MM NO PROJETO DE NOVOS FÁRMACOS CONTRA A MALÁRIA.

Italo C. dos Anjos(IC)*, Edilson B.A. Filho(PG), Mário L.A.A. Vasconcellos(PQ), Gerd B. Rocha (PQ).

Departamento de química – UFPB, Campus I João Pessoa – PB, CEP: 58051-900.

email: italocurvelo@yahoo.com.br.

Palavras Chave: Docking, QM/MM, RM1.

Introdução

Dados recentes revelam que cerca de 300 milhões de pessoas no planeta são infectadas pela malária todo ano, e destes, três milhões acabam morrendo. Por afetar, principalmente, países em desenvolvimento, as indústrias farmacêuticas não se interessam em desenvolver novas drogas eficazes para seu tratamento, e, por isso, a malária é considerada uma doença negligenciada.

Nesse trabalho combinamos algumas técnicas de química medicinal (QSAR e *docking*) com métodos híbridos do tipo QM/MM na tentativa de prever detalhes conformacionais e a energia de ligação do complexo ligante-enzima para novos fármacos contra a malária. A enzima considerada nesse estudo foi a DHFR-TS (*Dihydrofolate Reductase-Thymidylate Synthase*, código PDB: 1J3I) e as moléculas candidatas a fármacos foram compostos aromáticos bioativos sintetizados a partir da reação de Baylis-Hillman.

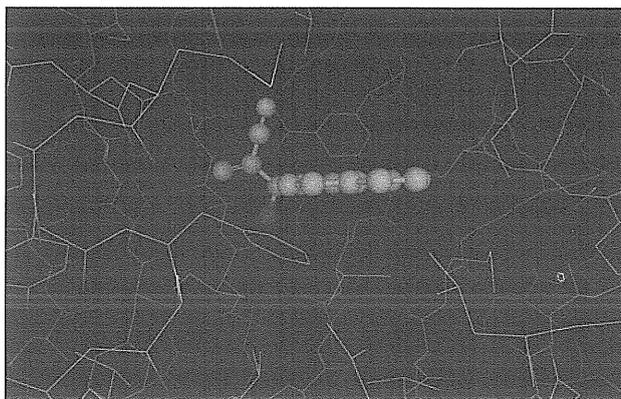
Resultados e Discussão

O primeiro passo do estudo foi a realização de uma análise de agrupamentos hierárquicos considerando um conjunto de 16 moléculas, de fórmula geral $R_1\text{-CH(OH)-C(CH}_2\text{)-R}_2$, com diferentes grupamentos em R_1 , e R_2 sendo ou CN ou C(O)-O-CH₃. Essa análise foi realizada a partir do cálculo semi-empírico (AM1) em solução aquosa usando os seguintes descritores: ângulos diedros, μ , ΔH_f , E_{LUMO} , E_{HOMO} , LogP, refratividade molar, peso molecular, área acessível ao solvente, volume acessível ao solvente e número de ligação de hidrogênio intramolecular. Nesse passo conseguimos agrupar três moléculas: MOL1 ($R_1 = p\text{-nitro-fenil}$), MOL2 ($R_1 = \beta\text{-naftil}$) e MOL3 ($R_1 = p\text{-bromo-fenil}$), todas com $R_2 = \text{CN}$, que posteriormente se mostraram as mais ativas.

Em seguida, foi realizado um *docking* molecular dessas três moléculas em ambos os sítios ativos da enzima DHFR-TS através da utilização do algoritmo DOCK. A partir desse procedimento, selecionamos as conformações de mais baixa energia encontradas para as moléculas consideradas. As geometrias desses complexos moleculares foram fornecidas como ponto de partida para o cálculo QM/MM.

No cálculo QM/MM, utilizamos o método semi-empírico RM1 (*Recife Model 1*) para a parte QM, que englobou as duas moléculas de cada ligante localizadas nos dois sítios ativos da enzima, e o campo de força CHARMM para a parte MM, que tratou o restante da enzima e, também, as águas de cristalização. Esses cálculos foram conduzidos usando a versão 8.0 do programa Hyperchem, onde está implementado o método RM1. As geometrias foram otimizadas usando um critério de convergência de $0.01 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$, para o gradiente.

A figura a seguir revela detalhes conformacionais para a interação entre a molécula MOL2 e um dos sítios ativos da enzima DHFR-TS, com energia de ligação QM/MM é igual a $-4773.53 \text{ kcal mol}^{-1}$. A geometria otimizada desse ligante no ambiente do sítio ativo da enzima está em concordância com a obtida através de cálculos B3LYP/6-31++G**.



Conclusões

Após uma combinação de abordagens de química medicinal e métodos híbridos do tipo QM/MM, conseguimos obter a geometria do complexo ligante-enzima e calcular a energia de ligação de algumas moléculas selecionadas e a enzima DHFR-TS do agente causador da malária.

Nossos resultados podem ser importantes para indicar novas substâncias que possam se tornar bons candidatos a fármacos no combate a malária.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (projeto Universal/2006 e bolsa) e a Fapesq/PB.

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO MnAs

José Ribamar da Silva Santos (PG)*, Antônio Carlos Pavão (PQ)

goribasan@bol.com.br

Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco – UFPE

Palavras – chave: magnetismo, orbitais moleculares, bandas de energia

Introdução

O efeito magnetocalórico é a mudança na temperatura de um material como resultado da exposição de seus spins magnéticos a um campo magnético externo. A refrigeração magnética¹ é apoiada nesse efeito. Sua magnitude é dada pela mudança de entropia do campo induzido, ΔS_m . Aplicando-se um campo magnético ao material ocorrerá diminuição em sua entropia magnética em virtude do alinhamento dos spins com o campo. Por outro lado, a redução na entropia magnética é compensada por um aumento na entropia da rede do sistema via criação de fônons, resultando em um aumento de temperatura², ΔT . Compostos tais como $Gd_5Ge_2Si_2$, $MnFe_{0,45}As_{0,55}$, $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$ e MnAs exibem o efeito magnetocalórico. O objetivo desse trabalho é a construção de um modelo molecular para a fase ferromagnética do MnAs baseado na existência de dois spins em cada centro atômico. O modelo reproduz corretamente a configuração eletrônica, largura da banda d, profundidade da banda s, exchange splitting (d e nível de Fermi) do composto estudado.

Resultados e Discussão

Realizamos cálculos *ab initio* de orbitais moleculares usando o funcional de densidade UB3LYP e a base 6-311G (d,p) para os estados de spin tripleto, quinteto e septeto do MnAs, tanto na estrutura tipo NiAs hexagonal, cuja fase B8₁, em baixa temperatura ($T_c=318K$), é ferromagnética, como para a estrutura tipo MnP ortorrômbica na fase B31, em que é paramagnético. O estado de spin quinteto

apresenta o nível de Fermi altamente localizado (pela teoria dos orbitais moleculares é um estado antiligante (δ_u)), em concordância com a teoria de Stoner. Este estado apresenta um momento magnético para a fase B8₁ de $3,70\mu_B$ para a banda d e $-0,29\mu_B$ para a banda p, o que está em excelente concordância com o valor experimental de $3,4\mu_B$ do MnAs. Salientamos ainda o fato da natureza itinerante dos estados d do Mn, que estão fortemente hibridizados com os estados p do As³. Assim, nosso modelo vai além do modelo de Heisenberg. Em magnetos itinerantes, os elétrons que são responsáveis pelo estado magnético participam na formação da superfície de Fermi e saltam através da rede. Para a estrutura B31, é interessante observar a transição de fase de primeira ordem que acontece na temperatura de Curie de 318K. Os cálculos revelaram corretamente que o nível de Fermi em seu estado de spin quinteto é um orbital ligante π_u e que, sendo delocalizado, não representa o estado magnético.

Conclusões

Nosso modelo molecular com dois spins em cada centro atômico descreve com sucesso as propriedades magnéticas do MnAs. Cálculos usando funcional de densidade para larguras de bandas, profundidade da banda s e momento magnético encontram-se em boa concordância com os resultados experimentais. Além disso o modelo proposto separa muito bem o estado magnético da estrutura B8₁ da não magnética B31 do MnAs.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Tegus, O.; Bruck, E.; Buschow, K. H. J., Nature **2002**, 415, 150.

²Provenzano, V.; Shapiro, A. J.; Shull, R. D., Nature **2004**, 429, 853.

³Podloucky, R., J. Magn. Magn. Matter. **2006**, 43, 204.

AN AB INITIO STUDY OF THE IONIZATION POTENTIAL OF HYDRAZINE

Roberta J. Rocha¹ (IC)* (robjachura@yahoo.com.br), Marina Pelegrini² (PQ), Orlando Roberto-Neto³ (PQ), Francisco B. C. Machado¹ (PQ)

¹ Departamento de Química - Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos – SP.

² Departamento de Química - Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG.

³ Divisão de Aerodinâmica e Hipersônica, Instituto de Estudos Avançados – São José dos Campos – SP.

Palavras Chave: ionization potential, hydrazine, ab initio

Introduction

The hydrazine molecule (N₂H₄) and its derivatives have been used as propellant fuels in rocket and satellite thrusters.¹ Due to its importance, hydrazine has been extensively studied. The ground state geometry of the neutral molecule presents gauche form (C₂ symmetry) characterized by ab initio calculations and from experimental evidence. However, the ground state geometry of N₂H₄⁺ ion is predicted theoretically^{2,3} to have C_{2h} symmetry, although the D_{2h} structure is quasi-degenerate.

The ionization potential of hydrazine molecule (N₂H₄) has received many contributions, both experimentally,^{4,5} and theoretically.^{2,3} Experimentally, the adiabatic ionization potential threshold ranges from 8.1 to 8.74 eV.^{4,5} However, the theoretical values are smaller than the experimental ones. The G2 result of Pople and Curtiss³ is equal to 8.09 eV and the CASPT2 result of Habas et al.² has a smaller value, equal to 7.64 eV.

The main goal in this work is to examine the convergence of the geometrical values, harmonic vibrational frequencies, and the potential ionization of hydrazine using the CCSD(T) theory.

Results and Discussion

The optimized geometries and harmonic vibrational frequencies of the hydrazine ion (N₂H₄⁺) for the three conformers C_{2h}, D_{2h} and C_{2v} were obtained at the CCSD(T) level. The ground state geometry for the neutral molecule with C₂ symmetry was optimized in a previous work⁶ using the same methodology. Using these calculated results, the adiabatic ionization potential (aPI) of hydrazine was determined. The basis sets of Dunning cc-pVTZ and cc-pVQZ were employed. The CCSD(T) total energies and properties were extrapolated to the complete basis set (CBS) limit by

$$E_{CBS} = [E(n) \times n^3] - [E(n-1) \times (n-1)^3] / n^3 - (n-1)^3 \quad (1)$$

where n is equal 4 for cc-pVQZ basis set. In order to provide the effect of core correlation we have also used the cc-pCVTZ basis sets of Woon and Dunning. The calculations were carried out correlating the valence electrons and also correlating all electrons. The properties were calculated using the expression,

$$E = E_{CBS}(val) + E(cc-pCVTZ, full) - E(cc-pCVTZ, val) \quad (2).$$

The ground state of the hydrazine ion has C_{2h} symmetry. However, the D_{2h} conformer is quasi-degenerate. The difference in energy using our best result, which includes the CBS extrapolation and core-valence correlation (equation 2) became more favored to the C_{2h} conformer by about 0.001 eV. The D_{2h} conformer is a saddle point with an imaginary frequency. As discussed by Habas et al.² the double well (C_{2h} → D_{2h} → C_{2h}) is very flat with the first vibrational level higher than the thermodynamic barrier. Therefore, our best result for the adiabatic ionization potential is about to 8.07 eV, which is similar to the result obtained previously by Pople and Curtiss³ using the G2 method, equal to 8.09 eV. The CASPT2 result calculated by Habas et al.² is equal to 7.64 eV. The experimental values for the adiabatic ionization potential in the literature range from 8.1 to 8.74 eV.^{4,5} The theoretical results are in better agreement with the smallest experimental result, equal to 8.1 ± 0.15 eV.⁵

Conclusions

The adiabatic ionization potential calculated using the CCSD(T) method with the CBS extrapolation and the core-valence correlation is about to 8.07 eV. The CBS value using CASSCF/MRCI is equal to 7.81 eV. These results are similar to those obtained previously using the G2³ and CASPT2² methods, respectively equals to 8.09 and 7.64 eV. The experimental values range from 8.1 to 8.74 eV,^{4,5} with the theoretical results in better agreement with the experimental data, equal to 8.1 ± 0.15 eV.⁵

Acknowledgements

CNPq e FAPESP.

¹Ueda, S.; Kuroda, Y.; Miyajima H. and Kuwara, T. *J. Prop. Power* **1994**, 10, 646.

²Habas, M.-P.; Baraille, I.; Larrieu C. and Chaillet, M. *Chem. Phys.* **1997**, 219, 63.

³Pople J. A. and Curtiss, L. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 4385.

⁴Syage, J. A.; Cohen R. B. and Steadman, J. *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 6072.

⁵Meot-Ner (Mautner), M.; Nelsen, D. F.; Willi, M. R. and Frigo, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7384.

⁶Machado F. B. C. and Roberto-Neto, O. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 352, 120.

ESTADOS ELETRONICAMENTE EXCITADOS DE MOLÉCULAS DE INTERESSE AMBIENTAL: O₃, SO₂, H₂O e H₂S

Nilson Tavares Filho,* (PG), Anselmo Elcana de Oliveira (PQ). nilson_tavares@yahoo.com

Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás.
CP 131, CEP 74001-970, Goiânia – GO.

Palavras Chave: estados eletrônicos excitados, SAC-CI, EOM-CCSD

Introdução

As propriedades espectroscópicas e os estados eletronicamente excitados das moléculas têm grande influência nos processos fotoquímicos. Apesar disso, a quantidade de informações disponibilizada por estudos experimentais é pouca, e deve ser complementada por estudos computacionais. Neste trabalho, foram calculadas energias de excitação vertical para quatro moléculas de interesse ambiental: ozônio (O₃), dióxido de enxofre (SO₂), sulfeto de hidrogênio (H₂S) e água (H₂O).

Resultados e Discussão

Os cálculos foram realizados nas abordagens teóricas EOM-CCSD, TDDFT e SAC-CI, com os programas NWChem 5.0 e Gaussian 03, utilizando as geometrias experimentais do estado fundamental. O conjunto de bases utilizado foi o 6-311++G** e as quatro moléculas foram mantidas na simetria C_{2v}. Os dois primeiros estados singleto excitados de todas as moléculas apresentam simetrias A₂ e B₁. A Tabela I resume as energias de transição vertical para esses estados.

Tabela I. Energias de transição eletrônica vertical (em eV) das moléculas O₃, SO₂, H₂S e H₂O.

Molécula	EOM-CCSD		TDDFT		SAC-CI	
	1A ₂	1B ₁	1A ₂	1B ₁	1A ₂	1B ₁
O ₃	2,23	2,28	2,10	2,03	2,11	2,18
SO ₂	4,16	4,41	3,90	4,17	4,20	4,45
H ₂ S	6,33	6,03	6,01	5,70	6,38	6,07
H ₂ O	9,18	7,39	8,44	6,90	9,17	7,38

Observa-se que a diferença entre as energias desses dois estados é pequena para moléculas de O₃ (0,06 eV), SO₂ (0,26 eV) e H₂S (0,30 eV). Para molécula de água essa diferença (1,70 eV) é seis vezes maior que nas moléculas de SO₂ e H₂S, e ainda maior que para O₃.

A substituição do átomo de oxigênio central na molécula de O₃ por um átomo de enxofre leva a um aumento de 0,20 eV na diferença entre as energias dos estados A₂ e B₁. Esse aumento na

diferença entre as energias é mais pronunciado quando a troca é realizada na molécula de água. Nesse caso, o aumento é de 1,40 eV.

Quando os átomos de oxigênio da extremidade do O₃ são substituídos por átomos de hidrogênio, a diferença de energia entre os dois primeiros estados excitados aumenta significativamente cerca de trinta vezes, passando de 0,06 para 1,70 eV.

Apesar do método TDDFT ser aquele que demanda o menor tempo computacional, as energias de transição vertical calculadas com esse método são menores que as obtidas nas outras abordagens teóricas. Essa tendência já havia sido observada em um estudo realizado por Wiberg et al., que comparou o desempenho das abordagens RPA, TDDFT e EOM-CCSD [1], mostrando também que o último método fornece energias em ótima concordância com os valores experimentais. No presente trabalho, observou-se que os valores obtidos com o método SAC-CI equiparam-se aos do método EOM-CCSD, com desvio máximo de 0,12 eV entre energias verticais calculadas para as mesmas transições. O desvio é menor para a água, onde não passa de 0,01 eV. Essa concordância constituiu-se em uma vantagem para o SAC-CI, uma vez que o tempo computacional obtido para o cálculo das transições dos cinco primeiros estados excitados verticalmente das moléculas estudadas é cerca de 40% menor que o obtido com EOM-CCSD.

Conclusões

Os dois estados excitados singleto de menor energia para as moléculas estudadas (simetria C_{2v}) apresentaram boa concordância entre as metodologias estudadas. O SAC-CI, apesar de ser um método computacionalmente bem mais barato, apresenta resultados de energias de transições verticais equivalentes às calculadas com EOM-CCSD. Essa é uma grande vantagem considerando-se a demanda computacional para os cálculos de otimização de geometria dos estados excitados.

Agradecimentos

A FUNAPE e a CAPES pelo apoio financeiro.

¹ Wiberg, K. B.; Oliveira de, A. E.; Trucks, G. J. *Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4192 – 4199.

A CONFIGURAÇÃO ELETRÔNICA DOS ÁTOMOS SEGUNDO O MODELO GVB.

Gabriel do Nascimento Freitas (IC), Thiago M. Cardozo (PG), Marco A. Chaer do Nascimento* (PQ)

*chaer@iq.ufrj.br

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CT, Bloco A, sala 412, Rio de Janeiro - RJ, 21941-590, Brasil.

Palavras Chave: Estrutura eletrônica, GVB, correlated-pair, distribuição radial

Introdução

A configuração eletrônica dos átomos é uma consequência direta do uso de um modelo de partículas independentes (MPI) para tratar átomos polieletrônicos. A adoção do modelo Hatree-Fock¹ (HF) como MPI impõe a dupla ocupação orbital, fato que não encontra nenhuma justificativa na mecânica quântica. Entretanto, essa foi a única saída encontrada por Slater para que a sua função determinantal, além de anti-simétrica, fosse também uma autofunção de spin.

O método *Generalized Valence Bond* (GVB)², um MPI bem menos usado, mas muito mais acurado que o HF, não impõe nenhuma dupla ocupação e nem obriga que os orbitais dos átomos polieletrônicos tenham a mesma simetria dos hidrogenóides. Em estudo anterior, mostramos, através do método GVB, porque e quando é possível usar a *aproximação* da dupla ocupação orbital³. Porém, o estudo foi realizado ainda obrigando que os orbitais GVB tivessem a mesma simetria dos orbitais hidrogenóides, como no método HF.

O objetivo do presente trabalho é ampliar aquele estudo, permitindo uma flexibilização da forma e simetria dos orbitais GVB. Para tal, foram incluídas funções de base do tipo P, para a descrição dos orbitais atômicos dos sistemas He até Ne⁸⁺.

Resultados e Discussão

Estudou-se o comportamento da série isoeletrônica He e Li⁺ a Ne⁸⁺. Os orbitais otimizados pelo método Hartree-Fock (base gaussiana⁴ descontraída com 10 funções do tipo S) foram utilizados como orbitais de partida para os cálculos GVB.

O primeiro conjunto de resultados consiste nos par de orbitais ocupados GVB, 1s e 1s', de simetria esférica, otimizados na mesma base citada anteriormente. Do trabalho anterior sabemos que à medida que a carga nuclear aumenta, esses orbitais vão se tornando praticamente iguais, o que justificaria a aproximação da dupla ocupação, para os *elétrons do caroço*.

Ao flexibilizarmos a base, incluindo funções P como os mesmo expoentes da base S, os orbitais ótimos adquirem a forma de orbitais lobos ($s + \lambda p$), onde o grau de mistura (λ) é obtido de forma auto-

consistente. Uma das possíveis análises dos resultados é através das funções de distribuição radial. Abaixo estão ilustradas as distribuições para os orbitais do He e Ne⁸⁺, utilizando-se escalas adequadas.

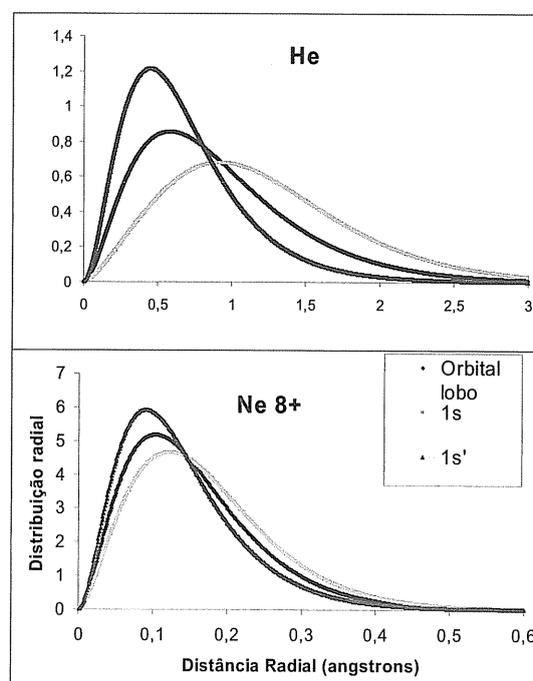


Figura 1. Distribuições radiais para o He e Ne⁸⁺.

Conclusões

Os resultados acima mostram que, independente da descrição GVB usada, à medida que a carga nuclear aumenta, os dois orbitais GVB vão se tornando muito parecidos, o que justifica a *aproximação da dupla ocupação para os orbitais do caroço* dos átomos.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro.

¹ Szabo, S.; Ostlund, N. S.; *Modern Quantum Chemistry*. Dover, New York, 1996.

² Bobrowicz, F. W.; Goddard III, W. A.; *Meth. Electronic Structure Theory*. Plenum Publ. Corp., 1977.

³ Horta, B.A.C, Fleming, F.P., Cardozo, T.M., Pereira, M.S., Barbosa, A.G.H., Nascimento, M.A.C. (em preparação).

⁴ Huzinaga, S. J. *Chem. Phys.* **1964**, *42*, 1293.

SOBRE A NATUREZA DA LIGAÇÃO QUÍMICA.

Thiago Messias Cardozo¹(PG)*, Marco Antonio Chaer Nascimento¹ (PQ)

*thiago@chaer.iq.ufrj.br

¹ Departamento de Físico-Química - Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Ilha do Fundão

Palavras Chave: Partição de Energia, Ligação Química, GVB, Spin-Coupled

Introdução

Apesar da ubiquidade das moléculas, as razões que determinam a formação de uma ligação química ainda são alvo de muita pesquisa e especulação teórica.

Uma análise em termos da partição da energia total nas suas componentes cinética e potencial conduz ao resultado contraditório de que a componente potencial da energia total do sistema seria a responsável pela formação da ligação química¹. Vários autores abordaram esse problema dividindo a energia total numa componente "clássica" e noutra "quântica"²⁻⁴. Embora as abordagens difiram quanto à forma de se obter a componente quântica, todas elas levam à conclusão de que a formação de uma ligação química decorre do abaixamento da energia cinética dos elétrons, na moléculas de H₂ e H₂⁺. Entretanto, em nenhuma dessas abordagens foi claramente identificado o fenômeno quântico responsável pela formação da ligação. Mais recentemente, mostramos que a ligação química decorre do fenômeno quântico de interferência e que, não só a forma correta da função de onda como também a maneira de particionar a energia total nas componentes clássicas e quânticas, surgem naturalmente do tratamento da interferência⁵. Essa mesma análise ainda não foi conduzida para moléculas com ligações duplas e triplas.

Uma forma natural de investigar o problema é pela análise dos orbitais mono-eletrônicos oriundos de um cálculo GVB ou SC. Neste trabalho, iniciamos a investigação da ligação química na molécula de N₂. Para tal, foram obtidas funções de onda na base AUG-cc-pVTZ, onde os elétrons de caroço são descritos com orbitais HF duplamente ocupados, os pares de elétrons não-ligantes com orbitais GVP-PP e os elétrons envolvidos na ligação química com SC. Para obtenção da função de onda, o programa VB2000 acoplado ao GAMESS-US foi utilizado⁴.

Resultados e Discussão

A superfície de energia potencial do N₂ foi obtida variando-se a distância internuclear de 0,90Å até 1,95Å, com intervalos de 0,05Å. O grau de recobrimento entre os dois orbitais SC do espaço σ e entre os orbitais SC do espaço π foram obtidos para cada valor de distância internuclear. Uma vez que o grau de recobrimento está

diretamente relacionado com a interferência, um perfil qualitativo de como varia a contribuição dos espaços σ e π para a ligação química com o aumento da distância internuclear pode ser obtido.

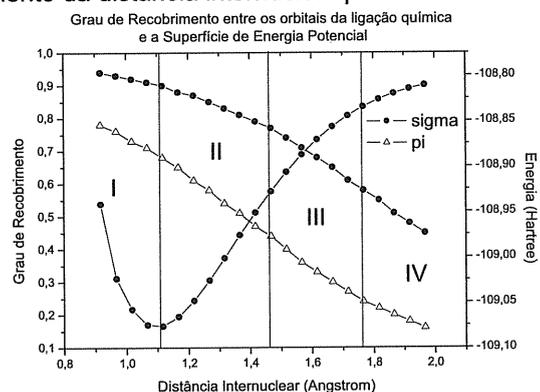


Figura I. Superfície de Energia Potencial e Grau de Recobrimento.

É possível identificar quatro regiões de comportamento distinto. As regiões II, III e IV são as regiões de principal interesse. Na região II a queda da contribuição π para a ligação é a mais acentuada. Na região III as contribuições caem numa taxa praticamente igual. Na região IV, a contribuição σ passa a apresentar a taxa mais acentuada.

Conclusões

A partir deste tratamento qualitativo, é possível propor que a interferência construtiva entre os orbitais do espaço σ confere a "força motriz" que dá início à formação da ligação química no N₂. Uma análise mais rigorosa por meio da partição de energia em termos das contribuições semi-clássicas e de interferência poderá esclarecer o mecanismo por trás da formação de ligações duplas e triplas.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ.

¹ Levine, I.N. "Quantum Chemistry", Fifth Edition, Prentice Hall, 2000

² Ruedenberg, K. *Rev. Mod. Phys.* **1962**, 34, 326.

³ Goddard III, W.A., Wilson Jr., C.W., *Theor. Chim. Acta.* **1972**, 26, 211.

⁴ Kutzelnigg, W., *Theor. Chim. Acta* **1976**, 43, 1.

⁵ Nascimento, M.A.C., Barbosa, A.G.H., in "Worlds of Quantum Chemistry", Brandas, E., Kryachko, E., Kluwer **2003**, I, 371

ESTUDO TEÓRICO DA REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO DE ETANO EM SILICO-ALUMINO-FOSFATOS CONTENDO GÁLIO

Marcio Soares Pereira¹ (PG), Marco Antonio Chaer Nascimento¹ (PQ)*

*chaer@iq.ufrj.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CT, Bloco A, sala 412, Rio de Janeiro, RJ, 21949-900, Brasil.

Palavras Chave: Desidrogenação, Gálio, SAPO

Introdução

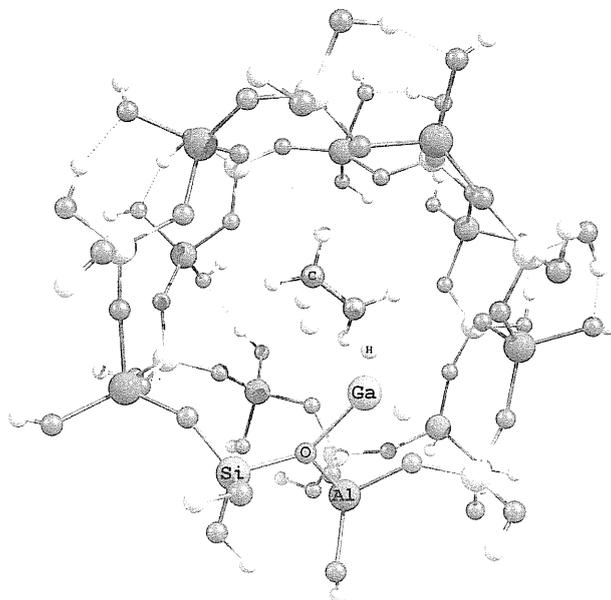
Algumas zeólitas modificadas com gálio têm sido usadas em processos como a aromatização de parafinas leves (processo CYCLAR)^{1,2}, resultando em um aumento tanto de atividade quanto de seletividade dessas zeólitas. No entanto, reações indesejadas, como craqueamento, hidrogenólise e re-hidrogenação podem ocorrer. No intuito de minimizar estas reações colaterais, outros suportes como silico-alumino-fosfatos têm sido estudados.³

No processo de aromatização, uma das primeiras etapas envolve a desidrogenação dos reagentes. Assim sendo, foi feito um estudo teórico da reação de desidrogenação de etano em Ga/SAPO-11.

Resultados e Discussão

No estudo teórico da reação de desidrogenação de etano em Ga/SAPO-11, foi utilizado um aglomerado modelo para o SAPO-11 com 20 sítios tetraédricos (T20) com a espécie de gálio sob a forma não-estrutural de dihidreto de gálio (GaH₂)⁺.

Figura 1. Estado de transição para a reação de desidrogenação de etano em Ga/SAPO-11



Esta espécie de gálio já foi estudada anteriormente com aglomerados modelo para zeólitas HZSM-5, onde foi apontada como uma provável candidata para a espécie ativa de gálio em catalizadores como os utilizados no processo CYCLAR.⁴⁻⁶

A reação de desidrogenação foi estudada segundo o mecanismo concertado, onde a formação de olefina e eliminação de hidrogênio molecular ocorrem na mesma etapa.^{5,6} O mecanismo da reação estudada foi investigado em nível de cálculo DFT (X3LYP) usando a base 6-31G** e ECP para o gálio, sem nenhuma restrição de geometria.

Os resultados preliminares mostram um estado de transição bem caracterizado muito semelhante aos obtidos anteriormente no estudo de zeólitas substituídas com gálio.^{5,6}

Conclusões

Os resultados preliminares apontam para a existência de um mecanismo de reação para a desidrogenação de alcanos leves em Ga/SAPO-11 análogo ao mecanismo concertado determinado para Ga/ZSM-5.^{5,6} A determinação da barreira de ativação e refinamento dos cálculos estão em andamento.

Outros aglomerados com dois sítios de gálio também estão sendo investigados para se estudar a influência do segundo sítio na reação de desidrogenação de alcanos leves em Ga/SAPO-11

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a CAPES, CNPq, FAPERJ, PRONEX, e Instituto do Milênio de Materiais Complexos pelo apoio financeiro.

¹ Mowry, J.R.; Anders, R.E. e Johson, J.A. *Oil Gas J* **1985**, 83, 128

² Mowry, J.R.; Martindale, D.C. e Hall, P.H. *Arab J Sci Eng* **1985**, 10 36

³ Machado, F.; Lopez, C.M.; Campos Y.; Bolívar, A. e Yunes, S. *Appl. Catal. A* **2002**, 226, 241

⁴ Frash, M. V.; van Santen, R. A. *J Phys Chem A* **1995**, 103, 2102

⁵ Pereira M.S.; Nascimento, M.A.C. *Chem Phys Letters* **2005**, 406, 446

⁶ Pereira M.S.; Nascimento, M.A.C. *J Phys Chem B* **2006**, 110, 3231

DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO COUPLED PERTURBED GENERALIZED VALENCE BOND PARA CÁLCULO DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE ÁTOMOS E MOLÉCULAS

Marcio Soares Pereira¹ (PG), Marco Antonio Chaer Nascimento¹ (PQ)*

*chaer@iq.ufrj.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CT, Bloco A, sala 412, Rio de Janeiro, RJ, 21949-900, Brasil.

Palavras Chave: Propriedades elétricas, GVB, CPHF, CPGVB, NLO

Introdução

Atualmente, métodos *ab initio* de química quântica são rotineiramente aplicados com sucesso no estudo de inúmeros problemas de interesse químico. Um importante aspecto de tais estudos é o cálculo de propriedades elétricas. Uma das principais técnicas utilizadas para a obtenção destas propriedades é o método CPHF (coupled perturbed Hartree-Fock), onde a interação do sistema com o campo é incluída como uma perturbação no Hamiltoniano e a equação de Fock é resolvida para a obtenção dos orbitais perturbados pela presença do campo através de um processo autoconsistente.

Existem evidências de que efeitos de correlação eletrônica são importantes e devem ser incluídos nos cálculos de propriedades elétricas. Em particular, as hiperpolarizabilidades são extremamente sensíveis à base e ao nível de cálculo empregados.^{1,2}

A energia de correlação eletrônica, como definida por Löwdin³, é dada pela diferença entre a energia exata e a energia Hartree-Fock. Entretanto, a energia de correlação assim definida, inclui também uma parcela que não corresponde à repulsão eletrônica, mas que está ligada à forma incorreta da função Hartree-Fock. Esta parcela é normalmente denominada de energia de correlação não dinâmica. Por outro lado, se utilizarmos como IPM, uma função de onda com simetria permutacional correta, como GVB ou SCVB, desaparecem os efeitos espúrios atribuídos à correlação não-dinâmica.⁴

Resultados e Discussão

Com o intuito de se calcular propriedades elétricas a partir de uma função de onda GVB-PP, foi desenvolvida uma metodologia semelhante à empregada no método Coupled Perturbed Hartree-Fock. De forma semelhante ao CPHF, o campo elétrico (E) é tratado como uma perturbação (λ) e introduz-se um termo H' no Hamiltoniano devido à interação do sistema com o campo E , através do momento de dipolo μ :

$$\lambda = E$$

$$H'(r, t) = \mu \cdot E, \quad \mu = -\sum_j^n (e r_j)$$

Introduzindo o Hamiltoniano com o termo perturbativo nas equações do método GVB-PP pode-se chegar aos orbitais corrigidos pela presença da perturbação, e com isso às propriedades de interesse. No método GVB-PP a otimização dos orbitais passa pela resolução de três equações em três etapas distintas: Otimização dos coeficientes, Mistura de Orbitais e OCBSE. Portanto, o termo perturbativo é incluído em cada uma dessas equações, os termos de mesma ordem são coletados e as correções dos orbitais são obtidas para cada etapa. Utilizando o mesmo esquema iterativo do GVB-PP entre as três etapas, pode-se chegar à correção final para os orbitais devido à presença do campo elétrico.

Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvido o método "Coupled Perturbed Generalized Valence Bond" (CPGVB) para cálculo de propriedades elétricas, análogo ao método CPHF, porém com o uso de GVB, que tem a forma correta para descrever um sistema polieletrônico. O código computacional para a implementação deste método está sendo desenvolvido e com ele espera-se poder avaliar a importância da correlação eletrônica no cálculo de propriedades elétricas.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a CAPES, CNPq, FAPERJ, PRONEX, e Instituto do Milênio de Materiais Complexos pelo apoio financeiro.

¹ Gauss, J. J. *Chem. Phys.* **1993**, 99, 3629

² Sekino, H. e Bartlett, R.J. *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 2726

³ Löwdin, P.O. *Advances in Chemical Physics* **1959**, p. 207.

⁴ Nascimento, M. A. C., Barbosa, A. G. H. em *Fundamental World of Quantum Chemistry*, Brandas, E. J. e Kryachko, E. S. (Editores), Kluwer **2003**, vol I, p. 371

ESTUDO DE UM COMPLEXO DE COBRE (II) DO TIPO BASE DE SCHIFF ENVOLVENDO O LIGANTE CALIX[4]PIRROL UTILIZANDO TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE.

Fernando T. S. Vaz¹ (IC), Káthia M. Honório² (PQ), Pablo A. Fiorito¹ (PQ), Vani X. Oliveira Junior¹ (PQ), Wendel A. Alves¹ (PQ), Paula Homem-de-Mello^{*1} (PQ). *paula.mello@ufabc.edu.br

¹Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia, 166, CEP: 09210-170, Santo André, SP; ²Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo.

Palavras Chave: composto de coordenação, materiais biomiméticos, DFT.

Introdução

Certos compostos cíclicos são capazes de formar estruturas com diferentes geometrias (cilíndricas ou cones) e até mesmo nanotubos ou nanofibras.¹ Materiais deste tipo apresentam potencial aplicação para formação de compósitos do tipo *nanocluster* inorgânicos que são modelos versáteis para melhor elucidação das funções enzimáticas ou como matrizes para ativação eletroquímica de enzimas sobre a superfície de eletrodos, além da possibilidade do estudo de transporte de íons através de membranas celulares, liberação controlada de fármacos e fabricação de dispositivos para sensores de íons.

Com intuito de racionalizar a produção de biocatalisadores a base de cobre e ligantes macrocíclicos, este trabalho visa verificar se métodos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) podem ser utilizados. Para isso, foram realizados cálculos para um complexo dinuclear de cobre (Figura 1) que tem estrutura definida por difração de raios-X.²

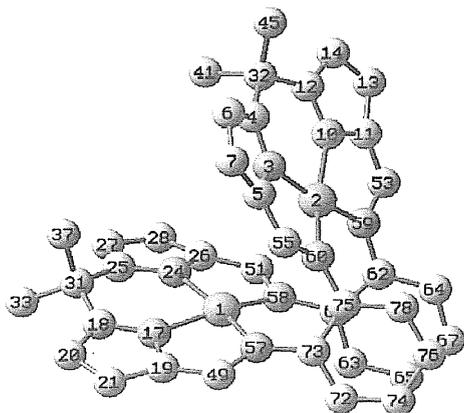


Figura 1. Estrutura otimizada para o complexo dinuclear de cobre(II) - (○=Carbono, ●=Nitrogênio, ●=Cobre, os átomos de Hidrogênio foram omitidos).

Resultados e Discussão

Foram realizadas otimizações de geometria do complexo cobre (estrutura apresentada na Fig. 1) com o método DFT, o funcional B3LYP e a base 6-31G (como implementados no programa *Gaussian03*). Geralmente, as interações π entre os anéis benzênicos, de fundamental importância na

estabilização da molécula estudada (Fig. 1), não são descritas satisfatoriamente pelos funcionais usualmente empregados em cálculos DFT.³ Assim, foram necessárias diversas otimizações de geometria, partindo de diferentes *inputs*, até que o cálculo convergisse a um mínimo da superfície de energia potencial (confirmado por cálculo de frequências).

A Tabela 1 apresenta parâmetros estruturais experimentais² e calculados. Foram omitidos os parâmetros do Cu1, pois as ligações e os ângulos formados com os átomos de nitrogênio vizinhos são idênticos às do Cu2. Os dados da Tabela indicam que a estrutura obtida é muito semelhante à determinada por raios-X.² Particularmente importante, é descrever corretamente a distância entre os átomos de Cu, pois é a coordenação desses sítios metálicos com um substrato que caracterizam atividade catalítica de um determinado material.⁴

Tabela 1. Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (graus) selecionados para complexo dinuclear de cobre(II)

	Experimental ²	Teórico
Cu2...Cu1	3,473	3,696
Cu2-N10	1,897	1,918
Cu2-N59	2,040	2,014
Cu2-N60	1,996	2,048
Cu2-N3	1,903	1,908
N59-Cu2-N60	108,69	109,33
N57-Cu2-N58	108,01	109,33

Conclusões

O método utilizado reproduz adequadamente a estrutura do complexo e a distância entre os átomos de Cu. Cálculos para sistemas bi-metálicos com ligantes macrocíclicos baseados na DFT estão em andamento, visando testar também a viabilidade para sistemas maiores com o parque computacional disponível. Além disso, será também incluída correção⁴ para melhor descrição de interações fracas, importante na descrição dos nanotubos.

Agradecimentos

Ao PIC/UFABC pela bolsa de iniciação científica e ao CNPq pelo financiamento (Proc. 555592/2006-5).

¹Barisic, L. *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4965.

²Veauthier, J. M. *et al.*, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6736.

³Lin, C. *et al.*, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 205131.

⁴Krebs, B. *et al.*, *Coord. Chem.* **1999**, *182*, 211.

SPARKLE/PM3 PARAMETERS FOR THE MODELING OF ALL LANTHANIDE TRIVALENT CATIONS, FROM LA(III) TO LU(III).

Ricardo O. Freire^{*1} (PG), Nivan B. C. Junior²(PQ), Gerd B. Rocha³ (PQ), and Alfredo M. Simas¹(PQ) *rfreire@ufpe.br

¹Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50670-901, Recife, PE, Brazil

²Departamento de Química, CCET, UFS, 49100-000 - Aracaju, SE, Brazil

³Departamento de Química, CCEN, UFPB, 58.059-970 – João Pessoa, PB, Brazil

Keywords: Sparkle model, lanthanide complexes, semiempirical, AM1, PM3.

Introduction

Recently, we introduced Sparkle/AM1¹, a new paradigm for lanthanide complexes semiempirical calculations, at a level of accuracy useful for coordination compounds design. Recent research on lanthanide complexes² has indeed indicated that Sparkle/AM1 coordination polyhedron geometries are comparable to, if not better than, geometries obtained with the best contemporary *ab-initio* calculations with effective core potentials (*ab initio*/ECP) on complexes of a size large enough to be of value to practical use^{1,2}. Besides, sparkle model calculations are hundreds of times faster.

Although AM1 generally produces good results, and its reliability has been extensively time-tested, alternate semiempirical models may prove more advantageous for some particular applications. PM3, another very popular semiempirical model developed by Prof. James Stewart. PM3 presents enthalpies of formation and other properties with lower average errors than AM1. In the present work, we present the Sparkle/PM3 parameters for all lanthanide trivalent cations.

Results and discussions

The parameterization procedure used for obtaining the Sparkle/PM3 parameters was essentially the same as the one of our previous work¹. The same sets of fifteen complexes used to parameterize Sparkle/AM1, for each lanthanide ions, with various representative ligands, chosen to be representative of all complexes of high crystallographic quality (R factor < 0.05Å) in the Cambridge Crystallographic Database – CSD³, and which possess oxygen and/or nitrogen as coordinating atoms, were used as training sets.

As geometry accuracy measures, we used the average unsigned mean error for each complex *i*, UME_i , defined as:

$$UME_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} |R_{i,j}^{CSD} - R_{i,j}^{calc}| \quad (1)$$

where n_i is the number of ligand atoms directly coordinating the lanthanide ion. Two cases have been

examined: (i) $UME_{(Ln-L)}$ s involving the interatomic distances R_j between the lanthanide central ion, Ln, and the atoms of the coordination polyhedron, L; and (ii) UMEs of all the edges of the pyramids, that is, of the interatomic distances R_j between the lanthanide central ion and the atoms of the coordination polyhedron, as well as all the interatomic distances R_j between all atoms of the coordination polyhedron.

The Sparkle/PM3 average $UME_{(Ln-L)}$ and UME, for a test set of 670 complexes, encompassing all trivalent lanthanide ions, were of 0.072 Å and 0.150 Å. These figures are similar to the Sparkle/AM1 ones of 0.073Å and 0.172 Å.

Conclusions

Sparkle/PM3 present a level of accuracy equivalent to Sparkle/AM1 and also to the most accurate *ab initio* full geometry optimization calculations that can be nowadays carried out on complexes of a size large enough to be of relevance to complex design. In conclusion, the decision of which of the equivalent models to use, rests with the user who must choose based on an appraisal of the influence of either AM1 or PM3 on the quantum chemical description of the specific ligands under investigation, and the likely ensuing impact of this choice on the property of interest.

Acknowledgments

Instituto do Milênio de Materiais Complexos, CNPq and CAPES.

¹ Freire, R.O.; Rocha, G.B.; Simas, A.M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3299.

² Freire, R.O.; Rocha, G.B.; Simas, A.M. *J. Mol. Model* **2006**, *12*, 373.

³ Allen, F.H. *Acta Crystallogr. B*, **2002**, *58*, 380.

COMBINATORIAL DESIGN OF QUADROPOLAR ORGANIC MOLECULES FOR TWO-PHOTON ABSORPTION APPLICATIONS: MESOIONIC COMPOUNDS

Gustavo L.C. Moura (PG) and Alfredo M. Simas* (PQ) - simas@ufpe.br

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

Keywords: Nonlinear Optics, Combinatorial Design, Mesoionic Compounds.

Introduction

The absorption of two photons by organic molecules has many important technological applications, making the theoretical modeling and synthesis of new organic molecules with large values of cross sections for two photon absorption $\delta(\omega)$ much needed activities. Among the molecules studied, an important class is comprised of structures with quadrupolar arrangements of the type donor-bridge-donor (D-B-D) or acceptor-bridge-acceptor (A-B-A).

Motivated by the recent proposal by Fujita *et al.*¹ that cationic defects in the structure of a molecule increase the maximum value of the cross section, δ_{\max} , we began to exploit the intrinsic charge separation in type A mesoionic rings for the combinatorial design of new quadrupolar molecules with large values of δ_{\max} (Fig. 1).

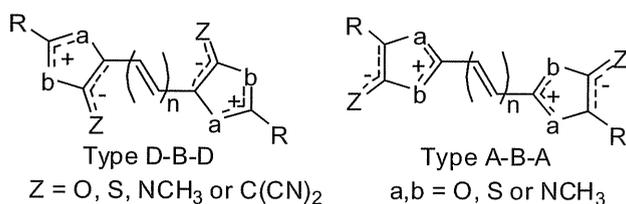


Figure 1. Quadrupolar arrangements of mesoionic rings connected by polyene bridges studied.

Results and Discussion

The first step in the calculation of δ_{\max} for the molecules studied is to optimize their geometries using the AM1 methodology. To calculate δ_{\max} we employ a sum over states (SOS) procedure including 100 excited states in the calculation and a damping factor of $\Gamma=0.1\text{eV}$. To obtain the energies and transition dipoles for the excited states of the molecules we employ two different configuration interaction (CI) schemes with the INDO/S Hamiltonian. We perform CI calculations with single excitations only (CIS) and with both single and double excitations (CISD).

Our aim is the molecular design of systems with enlarged values of δ_{\max} . Thus, we are advancing in this work a methodology capable of ordering a series of similar molecules in terms of increasing values of δ_{\max} . To show that we are indeed able to order molecules in terms of $\delta(\omega)$, we compare the calculated values of δ_{\max} for a series of homologous

bis-donor diphenylpolyene molecules with their experimental counterparts. Indeed, we obtain a linear relationship between the calculated and experimental values of δ_{\max} , showing that our procedure functions as intended.

Our combinatorial study of the values of δ_{\max} , for the systems in Fig. 1, involves the calculation of 216 distinct molecules. Here we vary, not only the mesoionic ring (36 combinations of the groups a, b and Z), but also the substituent R connected to the ring (R equal to phenyl, *p*-amino-phenyl and *p*-nitro-phenyl) keeping the length of the polyenic bridge fixed for $n=2$ (butadiene bridge).

When we compare the average values of δ_{\max} for each of the six sets of 36 molecules studied (for each of the three groups R and the two types of linkage of the mesoionic rings to the bridge, D-B-D or A-B-A) we observe that, independently of the CI scheme employed, the molecules with the A-B-A linkage possess larger average values of δ_{\max} than the molecules with the D-B-D linkage. For the A-B-A arrangement, the largest average values of δ_{\max} are obtained for *p*-amino-phenyl in position R and, for the D-B-D arrangement, the best average values are obtained for *p*-nitro-phenyl in position R.

For the diphenylpolyenes we compute the largest value of δ_{\max} , for a molecule with $n=2$, equal to 603 GM (1 GM= 10^{-50} cm⁴ s/photon) with the CIS scheme. For the molecules containing mesoionic rings we obtain values with the CIS scheme as large as 3394 GM.

Conclusions

In this work we show that quadrupolar molecules containing mesoionic rings are very promising as systems with elevated values of δ_{\max} . For these compounds we also show that the best strategy is to link the polyenic bridge to the two mesoionic rings through their cationic region. Our results are consistent with the proposal by Fujita *et al.*¹

Acknowledgements

The authors acknowledge grants from CNPq, CAPES, Instituto do Milênio de Materiais Complexos and CENAPAD/SP.

¹ Fujita, H.; Nakano, M.; Takahata, M. and Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 358, 435; Fujita, H.; Nakano, M.; Takahata, M. and Yamaguchi, K. *Synth. Met.* **2003**, 137, 1391.

TOWARDS THE OPTIMIZATION OF TWO-PHOTON ABSORPTION CROSS SECTIONS OF BRIDGED ORGANIC MOLECULES

Gustavo L.C. Moura (PG) and Alfredo M. Simas* (PQ) - simas@ufpe.br

Departamento de Química Fundamental, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE-Brazil

Keywords: Nonlinear Optics, Structure Property Relationships, Pople-Pariser-Parr.

Introduction

The absorption of two photons by molecules has many important applications, making the modeling of new molecules with large values of cross sections for two photon absorption $\delta(\omega)$ a much needed activity. A common strategy applied in the design of molecules with large values of $\delta(\omega)$ is to connect two donor/acceptor groups through a bridge. Up to now, the quadrupolar strategy, with arrangements of the type acceptor-bridge-acceptor (A-B-A) or donor-bridge-donor (D-B-D), has produced the best results. On the other hand, dipolar arrangements, of the type donor-bridge-acceptor (D-B-A), have not, up to now, produced very good results.

In the case of second order nonlinear optical properties, where only dipolar arrangements are useful, it is well known that there is an optimal set of donor/acceptor groups that maximize the first hyperpolarizability $\beta(0)$ for a given bridge. If we use donor/acceptor groups that are too weak or too strong, the value of $\beta(0)$ decreases. In this work we attempt to answer the following questions:

- i) Is there an optimal set of donor/acceptor groups that maximizes the value of $\delta(\omega)$?
- ii) Is the quadrupolar strategy really the best one?

Results e Discussion

To answer these questions, we considered a model system in which we performed Pople-Pariser-Parr (PPP) semiempirical calculations by varying the strength of the donor/acceptor groups in search of the optimal set of donor/acceptor group parameters.

The PPP parameterization we employed was the one by Schulten, Ohmine and Karplus¹ for carbon with the Ohno formula for the electron-electron repulsion integrals. We fixed the geometry of our model system as the experimental geometry of 1,3-butadiene. We then had a system with four orbitals, two of them in the symmetric bridge. To vary the donor/acceptor strength of the end-groups, we added an extra term $I_{A/D}$ to the negative of the ionization potential of the end-groups. A negative value for $I_{A/D}$ represents an acceptor group and a positive value a donor group. To obtain the energies and transition dipoles for the excited states of the system, needed to calculate $\delta(\omega)$ with a sum over states (SOS) procedure, we performed valence bond calculations retaining only the 20 singlet configurations

in the calculation. To calculate of $\delta(\omega)$ we used a damping parameter of $\Gamma=0.1\text{eV}$.

In Fig. 1 we have the values of the maximum cross section δ_{max} obtained for the system when we vary the value of $I_{A/D}$ symmetrically (quadrupolar strategy). We verified that, in the quadrupolar arrangement, there exists an optimum value of the donor/acceptor strength that maximizes of δ_{max} .

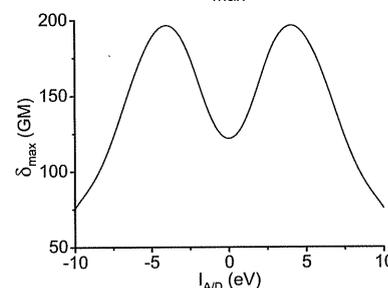


Figure 1. Value of the maximum cross section (δ_{max}) for the system as a function of the donor/acceptor strength ($I_{A/D}$).

When we varied the values of $I_{A/D}$ for the end groups independently, allowing for a dipolar arrangement for the system, we verified that values of δ_{max} larger than 1400 GM, much larger than the ones verified for the quadrupolar arrangements, could be obtained for δ_{max} . This large value of δ_{max} was obtained for $I_{A/D}\approx-2.75\text{eV}$ on one end and $I_{A/D}\approx2.75\text{eV}$ on the other. However, the increase in the value of δ_{max} is accompanied by the band of two-photon absorption becoming closer to the most intense one-photon transition.

Conclusions

Similarly to the case of $\beta(0)$, we conjecture that intermediate values of the donor/acceptor group strengths are necessary to maximize δ_{max} for quadrupolar systems. However, we also conjecture that a dipolar system with a donor and an acceptor groups of equal strength, but with different signs for $I_{A/D}$, can have values of δ_{max} larger than the ones obtained for quadrupolar systems.

Acknowledgements

The authors acknowledge grants from the Instituto do Milênio de Materiais Complexos, CNPq and CAPES.

¹ Schulten, K.; Ohmine, I.; and Karplus, M. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4422.

ELABORAÇÃO DE UM BANCO DE DADOS DE PROPRIEDADES MOLECULARES PARA SEREM UTILIZADOS NA PARAMETRIZAÇÃO DE ÍONS LANTANÍDEOS.

Marlene Ramos Luis¹(IC)* Ricardo O. Freire²(PG) Alfredo M. Simas²(PQ), Gerd Bruno da Rocha¹(PQ).

¹Departamento de química – UFPB, Campus I João Pessoa – PB, CEP: 58051-900.

²Departamento de química Fundamental – UFPE, Recife – PE, CEP: 50670-901.

email: marlenerl@oi.com.br.

Palavras Chave: Lantanídeos, Banco de dados, Parametrização.

Introdução

Materiais baseados em compostos supramoleculares contendo íons lantanídeos são largamente utilizados como dispositivos moleculares em diversas áreas da química, biologia, medicina e ciências dos materiais.

Modelos de química teórica que possibilitam a previsão de propriedades moleculares de interesse para esses sistemas possuem grande importância. Com esses modelos podemos realizar o planejamento teórico, e em seguida, sintetizar apenas os compostos mais eficientes, economizando assim, tempo e recursos financeiros.

Após treze anos de investimentos no desenvolvimento de modelos de química quântica que fossem capazes de prever o mais exatamente possível geometria do estado fundamental de complexos de lantanídeos, nosso grupo de química teórica conquistou uma posição de destaque no cenário científico internacional, com a elaboração dos modelos *Sparkle/AM1* e *Sparkle/PM3*.

Uma possibilidade de aperfeiçoar ainda mais estes modelos e permitir novas capacidades de cálculos é a consideração explícita dos orbitais atômicos dos lantanídeos num cálculo semi-empírico.

Essa idéia foi proposta recentemente por McNamara e colaboradores, onde uma base de orbitais atômicos *spd* foi incorporada para os lantanídeos e realizada uma nova parametrização para Eu, Gd e Yb usando o método PM3 [1]. No entanto, o banco de dados de propriedades moleculares usadas para a parametrização desses átomos considerou apenas dados de geometria e de energias de estados eletrônicos excitados das espécies atômicas neutras e ionizadas.

Assim, nesse trabalho procuramos elaborar um banco de dados mais completo de propriedades moleculares (ΔH_f , potencial de ionização, momento dipolar e geometria), a partir de dados experimentais e, também, a partir de resultados de cálculos, com o objetivo de serem usados na parametrização de novos modelos semi-empíricos para os átomos de lantanídeos.

Resultados e Discussão

O primeiro passo foi uma extensa pesquisa bibliográfica na busca dos dados moleculares. A captura dos dados de propriedades de substâncias contendo íons lantanídeos foi realizada através das mais diversas fontes de informação disponíveis: artigos científicos, *handbooks*, banco de dados, internet, contato com pesquisadores, tabelas, etc.

Conseguimos obter muitos dados importantes. Mais do que imaginávamos conseguir, porém, menos do que gostaríamos de dispor.

Mesmo assim, conseguimos encontrar o ΔH_f para mais de 40 compostos de lantanídeos, praticamente para todos os íons desta família. Para o potencial de ionização foram coletados valores para 102 compostos de lantanídeos. Para essas duas propriedades, os dados encontrados correspondem à fase gasosa e a 25°C, para moléculas simples e complexos de coordenação.

Dados experimentais de momentos dipolares são muito escassos e praticamente não conseguimos encontrar nenhuma fonte de informação que relatassem valores dessa propriedade. Por isso, resolvemos usar dados obtidos a partir de cálculos usando o método B3LYP/6-31G*/ECP.

Por fim, dados de geometria em fase gasosa foram encontrados apenas para haletos e óxidos, no entanto, já possuímos muitos dados obtidos por cristalografia de raio-X que foram usados na parametrização dos modelos *Sparkle/AM1* e *Sparkle/PM3*.

Conclusões

Após uma exaustiva busca de dados de propriedades moleculares de compostos contendo íons lantanídeos apresentaremos o banco de dados que devemos usar na parametrização de novos modelos semi-empíricos para o cálculo de compostos de lantanídeos com consideração explícita de orbitais atômicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao IMMC, CNPq (projeto Universal/2006 e bolsas) e Fapesq/PB.

¹ McNamara, J.P., Berrigan, S.D., Hillier, I.H., J. Chem. Theory Comput., 2007, 3, 1014.

TDDFT-PCM STUDY OF THE ABSORPTION AND EMISSION SPECTRA OF ESIPT-EXHIBITING BENZAZOLE DYES

Rodrigo S. Iglesias^{1*} (PQ), Leandra F. Campo¹ (PQ), Fabiano S. Rodembusch¹ (PQ), Valter Stefani¹ (PQ), Paolo R. Livotto² (PQ)

¹Laboratório de Novos Materiais Orgânicos, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

²Grupo de Química Teórica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Av. Bento Gonçalves, 9500. CP 15003 CEP 91501-970, Porto Alegre, Brazil.

*rsiglesias@gmail.com Palavras Chave: ESIPT, TDDFT, PBE0, benzazoles

Introduction

Organic molecules exhibiting an excited-state intramolecular proton transfer mechanism (ESIPT) have been continuously investigated in the past decades, for their potential applications as fluorescent labels and sensing probes for a variety of properties.ⁱ This mechanism consists of a four-level phototautomerization, where the excited state of the enol form (E) undergoes an ultrafast proton transfer (femtosecond) to an adjacent electronegative atom, generating a keto tautomer which relaxes to the ground state, with a much shorter energy emission. Spontaneous reverse proton transfer recovers the more stable enol structure in the ground state.

Many theoretical studies have been reported on ESIPT-exhibiting compounds, with special attention on the proton transfer process.ⁱⁱ Nevertheless, the simulation of electronic transitions, especially in solution, has not been sufficiently explored, mostly on account of the poor results obtained so far.

In this way, this work presents a theoretical investigation focused on the electronic spectra of a series of recently synthesized diallylamino-benzazoles (Figure 1), employing a TDDFT-PCM approach.ⁱⁱⁱ

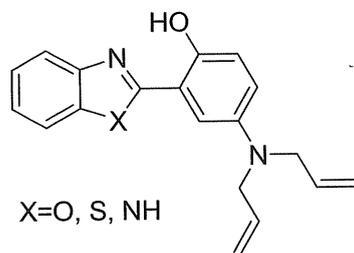


Figure 1. Diallylamino-benzazole structures.

Results and Discussion

Geometry optimization of the compounds was performed at B3LYP/6-31G(d,p) level, for the enol

tautomers, and CIS/6-31G(d) for the keto forms. Electronic transitions were calculated, employing

two different hybrid functionals: B3LYP and PBE0, both at 6-31+G(d) level. The solvatochromic behaviour was investigated employing the TD-PCM scheme, with three non-protic solvents for which experimental data are available (benzene, dichloromethane and acetonitrile). The results show an excellent agreement between the calculated and experimental absorption bands, with slightly better results for the PBE0 functional (a mean absolute error of 0.05 eV was obtained, versus 0.09 eV for the B3LYP functional). The keto emission wavelength maxima were also quite well reproduced, although not as much as in the absorption case. Both functionals present similar errors (0.13 eV), however, the PBE0 fails to simulate the observed positive solvatochromic effect.

Conclusions

The TDDFT-PCM approach allowed to obtain very good results in the simulation of absorption and fluorescence spectra of ESIPT-exhibiting benzazole derivatives. Further studies are in progress with different substituents and calculation parameters in order to establish the ideal conditions for the accurate prediction of electronic spectra for this class of compounds.

Acknowledgement

ⁱ (a) Rodembusch, F. S., Campo, L.F., Stefani, V., Rigacci, A. J. *Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1537. (b) Rodembusch, F. S., Leusin, F. P., Medina, L. F. C., Brandelli, A., Stefani, V. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 254. (c) Burns, A., Ow, H., Wiesner, U. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1028.

ⁱⁱ (a) Ríos, M. A., Ríos, M. C. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1560. (b) Elguero, J., Katritzky, A. R., Denisko, O. V. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2000**, *76*, 1. (c) Vivie-Riedle, R. de, De Waele, V., Kurtz, L., Riedle, E. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10591.

ⁱⁱⁱ (a) Cossi, M., Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4708. (b) Burke, K., Werschnik, J., Gross, E. K. U. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 062206.

CÁLCULOS TEÓRICOS DAS REAÇÕES DE ABSTRAÇÃO DE H DO ETANOL COM BASE AUG-CC-PVTZ E CORRELAÇÃO ELETRÔNICA MP2.

Leonardo Uhlmann Soares^{1,2} (PG), Paolo Roberto Livotto^{2*} (PQ)

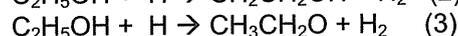
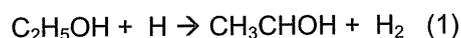
¹Departamento de Química e Física, Universidade de Santa Cruz do Sul.

²Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. * livotto@iq.ufrgs.br

Palavras Chave: etanol, abstração de hidrogênio, correlação eletrônica, aug-cc-pVTZ.

Introdução

A reação do átomo de hidrogênio com o etanol, um processo radicalar de propagação da cadeia da oxidação do etanol, leva a três isômeros descritos pelas equações abaixo¹⁻⁴:

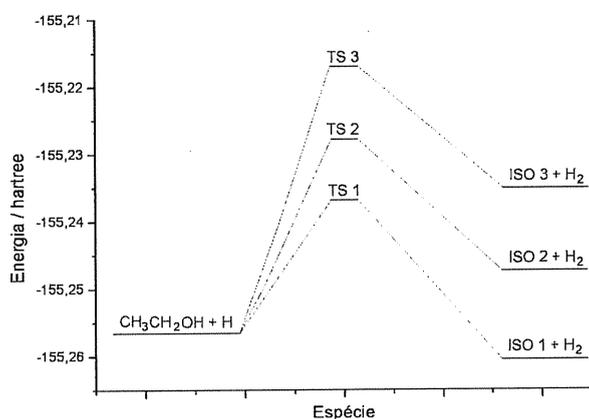


Neste trabalho apresentamos uma caracterização teórica dos três canais desta reação. As energias, geometrias e frequências vibracionais dos reagentes, produtos e estados de transição foram calculados com o conjunto de base aug-cc-pVTZ e inclusão de efeitos de correlação eletrônica por Teoria de Perturbação de Møller-Plesset até a segunda ordem (MP2).

Resultados e Discussão

Na Figura 1 é apresentado um diagrama dos principais resultados energéticos obtidos através dos cálculos teóricos realizados neste trabalho. Neste diagrama podemos verificar que os produtos resultantes do canal 1 são 2,45 kcal/mol mais estáveis que os reagentes, enquanto que os produtos dos canais 2 e 3 estão, respectivamente, 5,69 e 13,46 kcal/mol acima do nível dos reagentes.

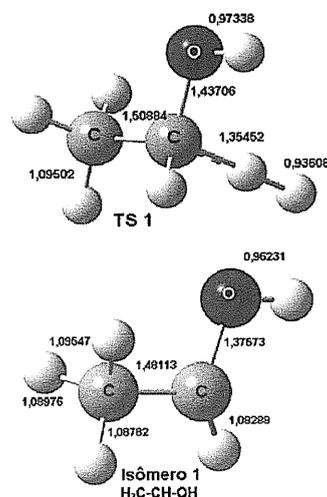
Figura 1. Diagrama dos canais da reação do átomo de hidrogênio com o etanol (em hartree).



Os estados de transição seguem a mesma tendência com energias de 12,38 kcal/mol (canal 1), 18,05 kcal/mol (canal 2) e 24,87 kcal/mol (canal 3) maiores que a energia dos reagentes.

Na Figura 2 estão representadas as geometrias do estado de transição e do isômero resultante do canal 1, o mais provável da reação estudada.

Figura 2. Estrutura do estado de transição e do isômero resultante do canal (1).



Conclusões

Os cálculos realizados mostram que o canal mais provável da reação do átomo de hidrogênio com a molécula de etanol é aquele em que o hidrogênio é abstraído do metileno. Os demais canais levam a produtos e estados de transição de alta energia. Os resultados obtidos estão em concordância com cálculos de menor nível realizados anteriormente. A obtenção de resultados mais definitivos implica na inclusão de efeitos de correlação eletrônica de mais alta ordem e de um conjunto de base mais extenso.

¹ Park, J.; Xu, Z. F. e Lin, M. C. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9990.

² Bansal, K. M. e Freeman, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 7183.

³ Aders, W. K. e Wagner, H. G. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 712.

⁴ Linnert, H. V. e Riveros, J. M. *J. Bras. Chem. Soc.* **1991**, *2*, 42.

ESPECTROSCOPIA E SIMULAÇÃO POR DINÂMICA MOLECULAR DE COMPOSTOS FLUORESCENTES EM ALTA PRESSÃO HIDROSTÁTICA.

Reinaldo Oliveira Jr.^{1*}(PG), Marcelo Takara¹(PQ), Amando S. Ito²(PQ), Pedro G. Pascutti¹(PQ).
*rejrbio@biof.ufrj.br

1 – LMDM – IBCCF^o / UFRJ. 2 – DFM-FFCLRP / USP

Palavras Chave: Dinâmica Molecular, Alta Pressão Hidrostática, Abz, Fluorescência.

Introdução

O Ácido orto-Aminobenzóico (*o*-Abz), também conhecido como Acido Antranílico, tem sido estudado e utilizado como sonda fluorescente em trabalhos experimentais de biologia estrutural. Nesse estudo foi utilizado um derivado metilado onde o foco foi à análise da anisotropia de fluorescência do **Abz-N(CH₃)₂** em experimentos de “bancada” em alta pressão hidrostática, sendo que, para a compreensão dos resultados em escala atômico-molecular, realizamos simulações em solvente explícito por Dinâmica Molecular (DM) com o programa **Gromacs 3.3.1**, em um cluster de 18 moléculas de **Abz** em alta pressão hidrostática.

Resultados e Discussão

Simulação: Foram realizadas 8 simulações de DM em diferentes pressões de maneira crescente (entre 1atm e 12kbar) de 5 ns (nanosegundo) cada, totalizando 40 ns de simulação. Empregamos 18 moléculas de **Abz** e 4083 moléculas de água, dando um total de 12267 átomos. Durante a DM foi observada a formação de agregados de **Abz** que em pressões superiores (5 e 12kbar) foram dissociados, como pode ser observado nas imagens das estruturas nos finais de cada simulação (fig. 1) e no aumento no tempo de decaimento da RCF (função de correlação rotacional) (fig 2).

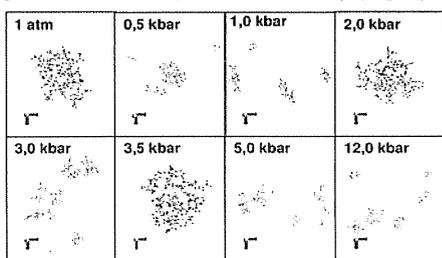


Figura 1. Imagens das estruturas finais das DM.

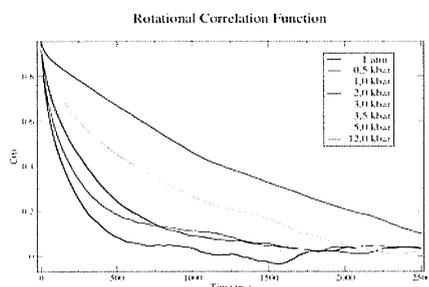


Figura 2. Correlação Rotacional Vs. Pressão (DM).

Experimental: Nos experimentos de fluorescência foram obtidas medidas da anisotropia (fig. 3) onde se observou o comportamento da agregação. Uma vez que a anisotropia é inversamente correlacionada ao grau de mobilidade do fluoróforo, associamos o seu aumento à formação de agregados. Em comparação a outros compostos derivados do *o*-Abz **Abz-NH₂** e **Abz-NH(CH₃)**, verificou-se que o **Abz-N(CH₃)₂** já apresenta um estado de agregação em 1atm. Com o aumento da pressão, ocorre uma agregação máxima em 250 atm. depois observamos a sua desagregação constante até a pressão de 2000 atm. Ao atingir um mínimo aproximado de 2050 atm, houve uma tendência de aumento da agregação.

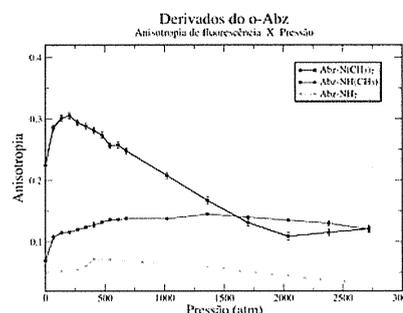


Figura 3. Anisotropia de Fluorescência para Abzs.

Conclusões

A variação da anisotropia de fluorescência de *o*-Abzs é devida à variação de mobilidade desses compostos com a formação de agregados. Características hidrofóbicas foram introduzidas no **Abz-N(CH₃)₂** pelo acréscimo de grupos metilas levando à maior agregação, a qual sucumbe ao aumento da pressão hidrostática. A solubilização deste composto em função da pressão foi monitorada por simulação, possibilitando análises estruturais detalhadas. Concluímos com essas análises que a água em condições críticas sofre mudanças estruturais aumentando sua fluidez e permitindo solubilizar compostos hidrofóbicos.

Agradecimentos

Pelo apoio financeiro: CNPq / MCT.

¹ Takara, M.; Ito, A. S., *J. Fluoresc.* **2005**, *15*(20), 171-7.

² Paci, E., *J. C. Biochim. Biophys. Acta.* **2005**, *1595* (1-2), 185-200.

COMBINED NMR AND GIAO/DFT STUDIES OF THE POLYKETIDES AURASPERONE A AND FONSECINONE A

Sergio de Lazaro^{1(PQ)*}, Francinete R. Campos^{2(PG)}, Edson Rodrigues-Fo^{2(PQ)}, Andersson Barison^{3(PQ)}, Cristina Daolio^{3(PG)}, Antonio G. Ferreira^{3(PQ)}, Victor Polo^{4(PQ)}, Elson Longo^{5(PQ)}, Juan Andrés^{4(PQ)}

*srlazaro@uepg.br

1 Department of Chemistry, UEPG, Campus Uvaranas, Avenida Carlos Cavalcanti, 4748 - CEP 84030-900, Ponta Grossa, PR, Brazil

2 Mass Spectrometry Laboratory, Chemistry Department, UFSCar, São Carlos, SP, Brazil.

3 Nuclear Magnetic Resonance Laboratory, Chemistry Department, Ufscar, São Carlos, SP, Brazil

4 Department de Ciències Experimentals, UJI, Castelló, Spain

5 LIEC, Institute of Chemistry, UNESP, Araraquara, SP, Brazil.

Keywords: GIAO/DFT; NMR chemical shifts, Polyketides, Aurasperone A, Fonsecainone A.

Introduction

An important class of polyketides are the dimeric naphtho- γ -pyrones found especially as yellow pigments and may be present in food stuffs infected with *Aspergillus* species². Their structures are formed by an angular flavasperone and a linear rubrofusarin B, both heptaketides. However, the study of isomeric structures like these polyketides is extremely difficult due to their molecular similarity. Because of this problem, the literature has demonstrated the usability of quantum modelling to successfully simulate ¹³C NMR chemical shifts² employing *ab initio* calculations.

Results and Discussion

Quantum chemical calculations have been carried out using the Gaussian 03 package. Aurasperone A and Fonsecainone A compounds (Figure 1) were fully optimized using DFT/B3LYP methodology, solvent effect was simulated by PCM methodology. It were employed the set bases: 6-31G, 6-31G(d) and 6-31G(d,p). After the full optimization, the ¹H and ¹³C NMR chemical shifts were calculated with the GIAO method, using the corresponding TMS shielding calculated at the same theoretical level as reference.

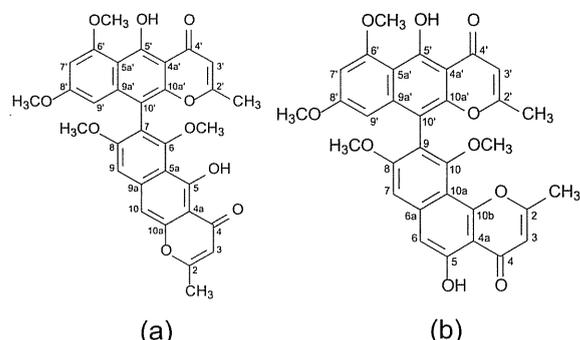


Figure 1: Structures of Aurasperone A (a) and Fonsecainone A (b).

Table 1: Dihedral Angle (degree) and μ (Debye) for aurasperone A and Fonsecainone A.

	Aurasperone A		
	6-31G	6-31G(d)	6-31G(d,p)
Dihedral*	257.3	252.1	252.6
μ	13.2	11.5	11.5
	Fonsecainone A		
	6-31G	6-31G(d)	6-31G(d,p)
Dihedral*	255.9	253.0	253.1
μ	2.1	1.3	1.0

μ - dipole moment

* Dihedral angle between C6 – C7 - C10' - C9a' to Aurasperone A and C10 – C9 – C10' - C9a' to Fonsecainone A.

According to Table 1 the dihedral angles between conjugated rings for aurasperone A and Fonsecainone A molecules are predicted to be the same, 253.0° to the basis set 6-31G(d,p), due to the stereochemical similarity among the molecules. Another difference is in the μ : 11.5 Db for aurasperone A while 1.0 Db for Fonsecainone A. This change of the dipolar moment leads to a different solvation.

Conclusions

These results determinate the internal dihedral angles and dipolar moments of these molecules and explains their difference of solubility.

Acknowledgements

The authors are grateful to FAPESP, CNPq for financial support and research fellowships. V.P. and J.A. thank the Project BQU2003-04168-C03-03, Project GRUPOS02-028 for financial support.

¹ Priestap, H. A. *Tetrahedron* 1984, 40, 3617.

² Helgaker, T.; Jaszunski, M.; Ruud, K. *Chem. Rev.* 1999, 99, 293.

INVESTIGAÇÃO DA BASICIDADE DE AMINAS VIA CÁLCULOS DFT E SIMULAÇÃO DO EFEITO DO SOLVENTE

Joseberto R. da Costa^{1,*}(PG), Josias A. R. dos Santos¹(IC), Danilo Sidney Ramos de Santana¹ (PQ), Regiane C. M. U. Araújo¹ (PQ), Antônio B. Carvalho¹ (PQ).

E-mail: joseberto.costa@bol.com.br

¹Departamento de Química-CCEN-Universidade Federal da Paraíba, 58036-300-João Pessoa-PB-Brasil.

Palavras Chave: Aminas, Basicidade, DFT, PCM.

Introdução

Nas aminas, a capacidade de aceitar prótons, também conhecida como basicidade, depende, dentre outros fatores, do meio em que essas substâncias se encontram. Quando o solvente é polar, sabe-se que a basicidade é influenciada tanto pelo efeito indutivo quanto pela solvatação. Caso esse meio seja apolar, a basicidade é influenciada principalmente pelo efeito indutivo dos grupos alquila. Uma maneira de quantificar a basicidade das aminas alifáticas pode ser pelo emprego do conceito ácido-base proposto por Bronsted-Lowry realizando medidas de pK_b ¹.

Neste contexto, este trabalho propõe uma investigação da influência do solvente e da carga no nitrogênio de aminas alifáticas sobre os valores de pK_b . Para a simulação do efeito do solvente é usado o método PCM (*Polarized Continuum Model*)², onde o solvente é descrito a partir de sua constante dielétrica e de uma cavidade arbitrária onde a molécula do soluto é inserida. O soluto empregado inicialmente é a água, cuja constante dielétrica é igual a 78,39, correspondendo a um solvente polar. A distribuição de cargas nas aminas é obtida empregando o modelo CHELPG³. Os cálculos são realizados utilizando a DFT (*Density Functional Theory*)⁴ com os funcionais híbridos PBE1PBE⁵ e B3LYP⁶ e o conjunto de base 6-31++G**.

Resultados e Discussão

A simulação do efeito do solvente para o caso da amônia e das aminas investigadas, NH_2CH_3 , $NH(CH_3)_2$ e $N(CH_3)_3$, utilizando o modelo PCM, mostrou que, em solução aquosa, a carga no átomo de nitrogênio se torna menos negativa à medida que aumenta o número de substituintes $-CH_3$. Supondo que a reação abaixo se encontra em equilíbrio,

$amina\ alifática + H_2O \leftrightarrow (amina\ alifática\ protonada)^+ + OH^-$
significa dizer que, o grupo $-CH_3$, sendo um grupo de efeito indutivo positivo, vai contribuir para aumentar a atração entre o átomo de nitrogênio da amina e o átomo de hidrogênio das moléculas de

água. Com o aumento da solvatação do nitrogênio nas aminas, deve ocorrer um decréscimo da

formação do ácido conjugado, (amina alifática protonada)⁺, ocasionando menores valores de pK_b . Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos através dos dois métodos DFT/PBE1PBE e DFT/B3LYP.

Tabela 1. Valores da carga CHELPG no átomo de nitrogênio da amônia e das aminas, obtidos através dos cálculos DFT/PBE1PBE e DFT/B3LYP, com o conjunto de base 6-31++G** e o método PCM para simulação do efeito do solvente.

Molécula	pK_b	Carga no Nitrogênio	
		B3LYP	PBE1PBE
NH_3	4,75	-1,198	-1,188
NH_2CH_3	3,34	-1,160	-1,163
$NH(CH_3)_2$	3,27	-0,878	-0,971
$N(CH_3)_3$	4,19	-0,435	-0,482

*valores experimentais obtidos da referência 1.

Os resultados mostrados na Tabela 1 indicam que a tendência observada para esse conjunto de aminas alifáticas, independe do tipo de funcional utilizado.

Conclusões

A metodologia empregada nessa investigação se mostrou adequada para explicar os resultados experimentais, considerando as aminas em meio aquoso. Porém, se faz necessário variar gradualmente a polaridade do solvente empregado para mensurar a ação da solvatação nos valores de pK_b das aminas investigadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro dos órgãos de fomento à pesquisa CAPES, CNPq e FAPESQ/PB

¹Smith M.B. and March J., "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure", 5ª ed., Wiley-Interscience, NY, (2001).

²Miertus, S., Scrocco, E., Tomasi, J., *Chem. Phys.*, 55 (1981) 117.

³Breneman, C. M., Wiberg, K. B. *J. Comp. Chem.*, 11 (1990) 361.

⁴Parr, R.G., Yang, W., "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, (1989)

⁵Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865.

⁶Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.

ESTUDO DAS INTERAÇÕES E ALTERAÇÕES ESTRUTURAIS INDUZIDAS EM COMPLEXOS DNA-ECTEINASCIDINA VIA DINÂMICA MOLECULAR.

Alex Sandro C. de Andrade¹ (PG), Melina Mottin¹ (IC), Hermes L. N. de Amorim² (PQ), Paulo A. Netz^{1*} (PQ). netz@iq.ufrgs.br

(1) Instituto de Química, UFRGS; (2) Curso de Química, ULBRA.

Palavras Chave: Dinâmica Molecular, DNA, Ecteinascidina, Ligações de Hidrogênio.

Introdução

Neste trabalho estudamos a interação entre a Ecteinascidina (ET743) e fragmentos de DNA (oligonucleotídeos). A ET743 apresenta uma grande atividade no pré-tratamento de pacientes com sarcoma de tecidos moles e mostrou respostas satisfatórias em testes clínicos de fase III¹. Sabe-se que a ET743 liga-se à fenda menor do DNA, na posição N2 de guaninas, alquilando-as e provocando dobramento do DNA em direção à fenda maior², alterando a sua estrutura. Assim, é fundamental a caracterização dos parâmetros estruturais e suas flutuações nos complexos ET743-oligonucleotídeo. Os principais parâmetros se referem aos ângulos de rolagem (*roll*), deslocamento no eixo x (*X-displacement*) e torção (*twist*) entre os pares de bases, bem como as curvaturas global e local. Realizamos também uma extensa análise das ligações de hidrogênio (HBs) entre a ET743 e diferentes seqüências de oligonucleotídeos, e de sua influência sobre as alterações estruturais induzidas, comparando com a literatura², em complexos não covalentes e covalentes (com alquilação) entre a ET743 e diferentes oligonucleotídeos.

Resultados e Discussão

Realizamos simulações dos oligonucleotídeos: d(CGATAGTATCCG), d(CGATAGGATCCG), d(CGATCGGATCCG), com suas respectivas fitas complementares, que apresentam baixa, moderada e alta interação com a ET743, respectivamente. Fazendo-se o monitoramento das HBs, observou-se a formação de ligações entre ligantes diferentes dos descritos na literatura (Tabela 1). Utilizando o programa X3DNA³, realizamos análises estruturais. Considerando-se a curvatura global, a seqüência **AGT** apresentou-se fortemente curvada, enquanto que a seqüência **AGG**, embora curva, apresenta um relaxamento ao final da simulação e a seqüência **CGG** apresentou uma curvatura mais suave, porém, mais estável.

Em relação às curvaturas locais, as seqüências **AGT** e **CGG** apresentaram estruturas flexíveis, e a **CGG** mantém sua curvatura estável. A seqüência **AGG** apresentou curvatura local mais rígida, mostrando-se pouco flexível. Observou-se que de modo geral um pequeno aumento do

roll, e nas seqüências **AGG** e **CGG** a fenda menor aumenta levemente e o *X-displ* torna-se menos negativo.

Tabela 1: Ligações de hidrogênio alternativas dos complexos não-covalentes entre ET743 e oligonucleotídeos.

Oligonucleotídeos	HB (literatura)	HB (alternativo)
CGG (HB4)	(6GN2-ETO55) 0,487nm	(20GN2-ETO55) 0,252nm
AGG (HB3)	(ETO47-20TO3') 0,789nm	(ETO47-20TO1P) 0,283nm
AGG (HB4)	(6GN2-ETO55) 0,722nm	(7GN2-ETO55) 0,309nm
AGT (HB4)	(6GN2-ETO55) 0,438nm	(ETH55-20TO3') 0,310nm
AGT (HB4)	(6GN2-ETO55) 0,438nm	(ETH55-21AO2) 0,320nm

Conclusões

A interação da ET743 com oligonucleotídeos forma ligações de hidrogênio alternativas às da literatura² muitas delas mais estáveis. Em todas as simulações, constata-se que há um dobramento do DNA no sentido da fenda maior devido à presença da ET743. Pela comparação dos parâmetros estruturais observamos que as seqüências **CGG** e **AGT** apresentaram maior flexibilidade, enquanto **AGG** mostra-se mais rígida. No caso das seqüências **AGG** e **CGG**, observamos que a ET743 causa o aumento da fenda menor, o que pode facilitar a interação desta com os sítios. A simulação dos complexos covalentes destes oligonucleotídeos com o ligante permite quantificar a permanência da ET743 nos sítios.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de auxílio via Edital Universal 2004 (processo 477158/2004-8) e bolsa PIBIC/UFRGS.

1. J. H. Beumer, J. M. Rademaker-Lakhai, H. Rosing, M. J. X. Hillebrand, T. M. Bosch, L. L. Lazaro, J. H. M. Schellens, J. H. Beijnen. *Cancer Chemother Pharmacol* 59. 825-837 (2007)
2. M. Zewail-Foote, L. H. Hurley. *J. Am. Chem. Soc.* 123, 6485-6495 (2001)
3. Lu, X.-J., Olson W. K. *Nucleic Acids Research*. 17 (2003) 5108.
6. www.gromacs.org

DOCKING DE UMA TELUROOXETANA EM CATEPSINA B.

Stella Hernandez Maganhi¹(PG)*, Mauricio Vega-Tejido^{1,4}(PQ), Julio Zukerman-Schpector(PQ)¹, Rodrigo L.O.R. Cunha², João V. Comasseto³, Ignez Caracelli⁴ (PQ)

stella_maganhi@yahoo.com.br

¹LaCrEMM - Departamento de Química, UFSCar, São Carlos-SP.

²Departamento de Biofísica, UNIFESP, SP

³Instituto de Química-USP

⁴BioMat - Departamento de Física, Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru-SP

Palavras Chave: composto de Te (IV), docking, catepsina B, difração de raio X.

Introdução

Compostos de Te(IV) tem sido recentemente estudados com finalidades terapêuticas¹. Em particular esses compostos atuam como inibidores de cisteíno-proteases, presentes em praticamente todas as classes de seres vivos. Uma das cisteíno-proteases mais amplamente investigada é a Catepsina B, uma enzima lisossomal presente em vários tipos de tecidos de mamíferos. Raramente é encontrada no meio extracelular, a não ser quando o tecido é tumoral. No meio extracelular, proteases podem participar da degradação de componentes da matriz extracelular, diminuindo a adesão intercelular e assim facilitando o processo de invasão tumoral. Por esse motivo, a procura por agentes inibidores de proteases se reveste de grande importância, uma vez que os mesmos podem ser aplicados no tratamento do câncer, retardando a invasão e o espalhamento das células tumorais¹. Neste trabalho é apresentada a estrutura cristalográfica de uma telurooxetana e estudos de docking desse composto no sítio ativo da Catepsina B.

Resultados e Discussão

A estrutura do composto de Te(IV) foi determinada por difração de raio X com métodos diretos e refinada por mínimos quadrados. O desenho da molécula é mostrado na Figura 1.

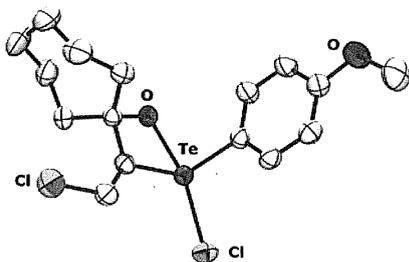


Figura 1 – Projeção da estrutura cristalográfica

As posições dos átomos de hidrogênio da molécula cristalográfica de telúrio (IV) foram então otimizadas utilizando os funcionais B3LYP com as funções de base de Ahlrichs e ECP de Hay & Wadt para Te, 6-31G* para Cl, C, O e 6-311+G* para H.² A estrutura tridimensional da Catepsina B selecionada foi a de código-PDB³ 1gmy, na qual a cisteíno-protease humana está complexada com um inibidor do tipo dipeptidilnitrila. O programa GOLD⁴, baseado em algoritmos genéticos, foi utilizado

nos cálculos de docking flexível; para a validação da metodologia, foi realizado o redocking deste inibidor utilizando como centro do sítio a Cys29. O docking do composto em estudo foi feito utilizando a estrutura cristalográfica com os hidrogênios otimizados. Para a análise primária dos resultados, utilizou-se como critério um elevado número de repetições da orientação global do ligante no sítio ativo (complexos equivalentes) e foi selecionado aquele de maior score; um novo cálculo de docking de ajuste foi realizado agora usando como orientação o resultado primário.⁵ Neste novo cálculo o resultado foi unânime e com scores otimizados. Os resultados de docking mostram um posicionamento favorável do ligante no sítio ativo, formando-se um complexo precursor da ligação covalente entre o átomo de Te e o S da Cys29. Adicionalmente, foram observadas outras interações entre o ligante e resíduos do sítio ativo, como a His199 (envolvida no mecanismo enzimático).

Conclusões

Os resultados de docking mostram um posicionamento altamente favorável do composto em estudo no sítio ativo. Estes resultados permitirão o desenho de novos inibidores da família das telurooxetanas em função das interações encontradas com o resíduos do sítio ativo.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, CAPES

¹ Cunha, L.O.R.;Urano M. E; Chagas J. R.; Almeida P. C.; Bincoletto C.; Tersariol I. L. S.; Comasseto J. V., *Bioorganic & Medicinal Chem. Let.*, **2005**, 15, 755-760.

² Vega-Tejido, M; Zukerman-Schpector, J.; Ventura, O.N.; Camillo, R. L.; Caracelli, I. Guadagnin, R. C.; Braga, A. L.; Silveira, C. C. Z. *Kristallogr.*, **2004**, 219, 652-658

³ Protein Data Bank. <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>

⁴ Hartshorn M. J., Verdonk M. L., Chessari G., Brewerton S. C., Mooij W. T. M., Mortenson P. N., Murray C. W., *J. Med. Chem.*, **2007**, 50, 726-741.

⁵ Cunha, L.O.R.; Zukerman-Schpector, J.; Caracelli, I.; Comasseto J.V., *Journal of Organometallic Chem.*, **2006**, 691, 4807-4815

MICELLIZATION OF *N*-DODECYLAMINO-1-DEOXYLACTITOL IN WATER: A MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION STUDY

Fabiano E. S. Gomes^{1,2} (PG)*, Tereza N. de Castro Dantas¹ (PQ), Maria Aparecida M. Maciel¹ (PQ), Bruno A. C. Horta² (PG), Ricardo Bicca de Alencastro² (PQ) *feibi_natal@yahoo.com.br

¹ Departamento de Química, UFRN, Natal-RN

² Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro-RJ

Keywords: molecular dynamics simulation, micelle, sugar-based surfactant, hydration behavior, hydrogen bond.

Introduction

Nonionic sugar-based amphiphiles like glycolipids have attracted attention due to their solubilization capacity and immunomodulatory activity¹. However, naturally occurring glycolipids are often difficult to isolate. Recently, a new family of sugar-based amphiphiles derived from unprotected disaccharides has been introduced². Their synthesis involves a short (two steps) and nonexpensive procedure, thus they are good candidates for several biochemical applications such as protein solubilization and sustained release devices.

In this work, we use atomistic molecular dynamics (MD) simulations to computationally evaluate the inter- and intra-surfactant interactions as well as the hydration behavior and stability of the aggregates formed by *N*-dodecylamino-1-deoxylactitol in water.

Results and Discussion

MD simulations were performed using the AMBER 9.0 suite of programs over 4 ns at 298 K. The micelle was built using an in-house software with an aggregation number of 88 molecules, corresponding to the experimental data³. The system was solvated with 16,945 TIP3P water molecules, giving a formal surfactant concentration of 0.25 M, considerably above cmc (6×10^{-4} M).³ Long-range electrostatics were treated by using a particle-mesh Ewald method for octahedral periodic boundary conditions. Nonbonded interactions were truncated at 9.0 Å. A time step of 2 fs was used, in conjunction with the SHAKE algorithm.

Over the course of the 4 ns simulation, the micelle remained intact and full escape events by surfactants were not observed (Figure 1). The radius of gyration, R_g , was calculated over 4 ns (Figure 1) and displays a strong downward drift during the first ps of the trajectory followed by a constant line, indicating stabilization of R_g near 47 Å.

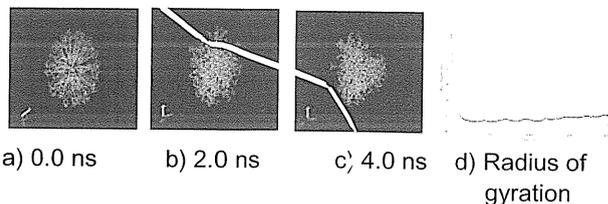


Figure 1. MD snapshots and radius of gyration of *N*-Dodecylamino-1-deoxylactitol micelle

In order to evaluate the intra- and inter-headgroup interactions, we defined hydrogen bonds based on the geometric criteria of 3.0 Å maximum heavy atom distance and 120° or higher angle. We considered the O or N atoms as acceptors and, where appropriate, the

corresponding H atom as donor. The total number of inter-headgroup hydrogen bonds per surfactant is 16.67 (Table 1). Analysis of the individual intra-headgroup hydrogen bonds showed strong interactions between O acceptors and OH donors from the galactose moiety.

Table 1. Inter-headgroup interactions and hydration number around each heavy atom per monomer

Atom (group*)	Inter-headgroup interactions		Hydration number**
	donor	acceptor	
N1	1.01	0.51	0.30 ± 0.05
O2 (glc)	1.67	1.78	1.37 ± 0.08
O3 (glc)	1.61	1.68	0.84 ± 0.06
O4 (glc)		0.81	0.45 ± 0.05
O5 (glc)	1.75	1.62	1.42 ± 0.08
O6 (glc)	2.76	2.41	2.08 ± 0.09
O2 (gal)	1.74	1.64	1.85 ± 0.10
O3 (gal)	1.65	1.64	2.32 ± 0.09
O4 (gal)	1.78	1.65	1.69 ± 0.08
O5 (gal)		0.58	0.49 ± 0.06
O6 (gal)	2.69	2.35	1.80 ± 0.08

* glc = glucose moiety, gal = galactose moiety

** Number of H₂O molecules within a distance radius of 3 Å

The hydration behavior and radial distribution functions for O and N atoms show poor water density near N and O-ether atoms as expected (Table 1). O3 (glc) atoms has also shown low hydration number due to the conformation adopted by the monomers within the micelle.

Conclusions

4-ns MD simulations showed that *N*-dodecylamino-1-deoxylactitol forms stable micelles in water. In addition, intra- and inter-headgroup interactions play a fundamental role on the conformational arrangement of the monomers within the micelle.

Acknowledgements

We thank CNPq and FAPERJ for financial support.

¹ Cameotra, S. S.; Makkar, R. S. *Curr. Opin. Microb.* **2004**, *7*, 262. ² Latge, P.; Rico, I.; Garelli, R.; Lattes, A. *J. Dispers. Sci. Technol.* **1991**, *12*, 227.

³ Dupuy, C.; Auvray, X.; Petipas, C.; Anthore, R.; Costes, F.; Rico-Lattes, I.; Lattes, A. *Langmuir* **1996**, *12*, 3162.

HYDROGEN BONDS BETWEEN HYDROGEN FLUORIDE AND 1,1-DIFLUOROETHYLENE

Victor H. Rusu* (IC), João Bosco P. da Silva (PQ), Mozart N. Ramos (PQ)

victorusu@gmail.com

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), 50739-901, Recife (PE), Brazil.

Key-words: *ab initio* calculations; hydrogen bonds; binding energies; molecular properties.

Introduction

In this work we have investigated six different possibilities of molecular complexation between fluoride hydrogen (HF) and 1,1-difluoroethylene (1,1-C₂H₂F₂), which are shown in the figure 1.

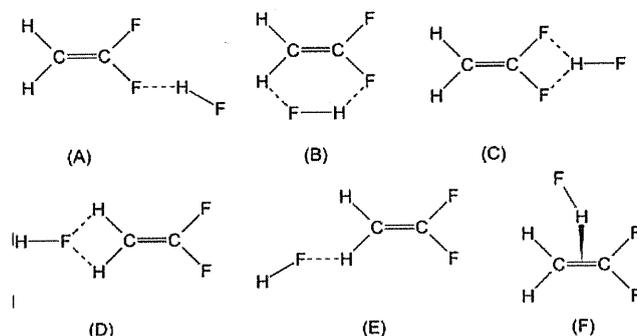


Figure 1

This investigation has been performed through the MP2 and B3LYP theoretical calculations using the 6-31++G(d,p) basis set with the GAUSSIAN 98w Program.

Results and Discussion

Both calculations predicted the correct geometry for the 1,1-difluoroethylene monomer within an average error of 0.01 Å for the bond lengths and average error of 0.5° for the angles [1].

Our calculations have also revealed that only the B, A and F structures do not present imaginary vibrational frequencies and as consequence, it is expected that they represent minimum points on the potential energy surface. Both MP2 and B3LYP calculations have indicated the following order to the

binding energies including to zero-point correction and BSSE: B > A > F, as well as the H-bond lengths as can be seen in the table 1.

The more pronounced effects due to complexation are verified to the H-F hydrogen fluoride. As expected, the HF stretching frequency is shifted downward, whereas its IR intensity is enhanced upon H-bond formation [3]. This latter can be adequately interpreted using the modified charge-charge flux-overlap (CCFO) model for infrared intensities [2]. Finally, we have also analyzed the new vibrational modes arising from complexation which show several interesting features, in particular those associated to the HF bending modes.

Conclusions

The 1,1-difluoroethylene geometry obtained by the calculation represents the experimental geometry. Both MP2 and B3LYP predict the same order of stability for the complexes and reveal that not all possible sites of complexation are possible.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge financial support from the Brazilian funding agency CNPq.

¹ V. W. Laurie; D. T. Pence, *J. Chem. Phys.*, **1961**, *38*, 2693.

² M.N. Ramos; M. Gussoni, C. Castiglioni e G. Zerbi, *J. Chem. Phys. Lett.*, **1987**, *142*, 515.

³ V. H. Rusu; J. B. P. da Silva e M. N. Ramos, *2007*, *834*, 253.

Complex	$\Delta E^{\text{ZPE, BSSE, MP2}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta E^{\text{ZPE, BSSE, B3LYP}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$R_{\text{H...F}}^{\text{MP2}}$ (Å)	$R_{\text{H...F}}^{\text{B3LYP}}$ (Å)
A	-4.75	-4.76	1.988	1.955
B	-5.17	-5.12	1.992	1.945
F	-1.64	-4.38	2.235	2.154

ANÁLISE TOPOLÓGICA DE REDES DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO EM UM SISTEMA MODELO.

Juliana Angeiras B. da Silva^{1*} (PG), Vivianni M.L. dos Santos² (PQ), Francisco G.B. Moreira³ (PQ), Ricardo L. Longo¹ (PQ). *juangeiras@yahoo.com.br

¹ Laboratório de Química Teórica e Computacional, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50.740-540 Recife – PE, Brasil.

² Laboratório de Química Geral e Analítica, Colegiado de Medicina Veterinária, Universidade Federal do Vale do São Francisco, 56.304-440 Petrolina – PE, Brasil.

³ Laboratório de Física Computacional, Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50.670-901 Recife – PE, Brasil.

Palavras - Chave: Mecânica estatística, redes complexas, transição de fase, método de Monte Carlo.

Introdução

Análises das propriedades topológicas locais e globais das redes de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água em condições próximas da supercrítica indicam o aparecimento de padrões típicos de pequenos-mundos (small-world), isto é, alto grau de aglomeração local e pequenos tamanhos de ilhas. Em condições normais de temperatura e pressão, estas redes não apresentam tais padrões, pois se observa um alto grau de agregação e a percolação do sistema.

Neste trabalho, realizamos simulações computacionais com o método de Monte Carlo (MC-NPT) nas condições normais (298 K e 1 atm) para a água modelada com o potencial TIP4P. Neste potencial, introduzimos na contribuição eletrostática um fator de amortecimento que modifica as cargas dos sítios (H e L), permitindo assim, de forma controlada, reduzir a formação das ligações de hidrogênio.

Esperamos que a análise das propriedades topológicas das redes de ligação de hidrogênio em função deste fator de amortecimento forneça informações importantes sobre os regimes de percolação, de pequenos-mundos e aleatório, bem como a transição entre estes regimes.

Resultados e Discussão

Os resultados para o coeficiente de agrupamento (C), a conectividade média ($\langle k \rangle$) e a distância química (L), em função do fator de amortecimento λ ($0,7 \leq \lambda \leq 1$), indicam que o sistema exibe uma transição de fase topológica em $\lambda_c = 0,75$, separando as regiões de pequenos e grandes valores de C e $\langle k \rangle$, para $\lambda < \lambda_c$ e $\lambda > \lambda_c$, respectivamente.

A análise de estatística de ilhas mostra que na região $\lambda > \lambda_c$ tem-se a formação de um agregado com cerca de 99% dos componentes, enquanto que para $\lambda < \lambda_c$ ocorre um grande número de monômeros, dímeros e trímeros e não há mais a percolação do sistema. O grau de distribuição de ligações para estas redes mostra que, para a

região $\lambda > \lambda_c$, a distribuição é muito similar a uma distribuição de Poisson, mostrando que a rede se comporta como uma rede aleatória, mas para valores de $\lambda < \lambda_c$, a distribuição passa a ser assimétrica e bastante diferente da distribuição de Poisson. Cálculos das propriedades termodinâmicas, como densidade, entalpia, e entalpia de vaporização (figura 1), também são indicativos da ocorrência de uma transição de fase topológica em $\lambda_c = 0,75$, sugerindo uma relação entre transição de fases topológica e termodinâmica.

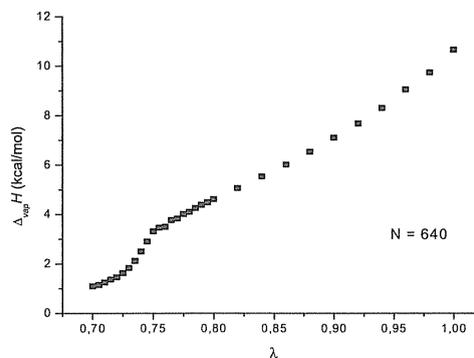


Figura 1. Entalpia de vaporização, em kcal mol⁻¹, em função do parâmetro λ para a caixa de simulação com 640 moléculas.

Conclusões

Análise topológica mostra que para o amortecimento das interações eletrostáticas leva ao aparecimento de padrões típicos de pequenos-mundos (small-world) através de uma transição de fase que pode ser observada tanto pela análise topológica quanto pelo cálculo de propriedades termodinâmicas, mesmo nas condições normais de temperatura e pressão. Isto leva a propor a existência de uma relação entre a topologia e a termodinâmica do sistema.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FINEP, PADCT, RENAMI.

ESTRUTURAS MOLECULARES, ESPECTROS DE RMN-¹⁷O E VIBRACIONAIS E ESTADOS DE TRANSIÇÃO ENVOLVENDO COMPLEXOS [MOO(O₂)₂L₁L₂].

Juliana Angeiras B. da Silva^{1*} (PG), Ricardo L. Longo¹ (PQ), *juangeiras@yahoo.com.br

¹ Laboratório de Química Teórica e Computacional, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50.740-540 Recife – PE, Brasil.

Palavras - Chave: *ab initio*, espectroscopia, complexos oxo-diperoxo, oxidação seletiva.

Introdução

Complexos oxo-diperoxo de metais de transição do tipo [MO(O₂)₂L₁L₂], M = Mo e W, L₁ = pirazol, piridina-N-óxido, L₂ = H₂O, sílica, são utilizados em várias reações de oxidação seletiva de, por exemplo, olefinas e sulfetos, nas quais a espécie ativa transfere oxigênio e podem, posteriormente, ser regeneradas. As espécies ativas envolvidas nestes tipos de reações ainda não estão bem estabelecidas. A aplicação de métodos *ab initio* e DFT na determinação das estruturas moleculares e eletrônicas destes complexos e de estados de transição, bem em espectroscopias de ressonância magnética nuclear (RMN) e vibracional são importantes para a determinação dessas espécies ativas e também podem auxiliar na proposição do mecanismo da reação, que explique, inclusive, a estereosseletividade observada na formação de sulfóxidos quirais quando L₁ é quiral.

Resultados e Discussão

Cálculos *ab initio* e DFT das estruturas moleculares e eletrônicas destes complexos foram realizados com os métodos RHF, MP2 e B3LYP. A estrutura mais estável da espécie pentacoordenada [MoO(O₂)₂] corresponde à pirâmide quadrada distorcida (C_s-assimétrica), a única observada em complexos heptacoordenados por cristalografia, e é inerente a estes complexos e não à presença dos ligantes L₁ e/ou L₂. Para as espécies hexacoordenadas [MoO(O₂)₂L], observa-se a seguinte tendência nas energias de complexação: H₂O < CH₃SCH₂CH=CH₂ < pirazol < OP(NH₂)₃ < HMPA, que apresenta boa correlação com a análise de decomposição de cargas. Para o complexo [MoO(O₂)₂(N,N-DMLA)] foram estudados vários modos de coordenação do ligante N,N-DMLA quiral (ambas configurações R e S). A estrutura mais estável foi a mesma obtida por difração de raios-X, contudo, a estrutura mono-dentada com uma ligação de hidrogênio intramolecular também é muito estável e pode levar à formação de diastereoisômeros. Para as espécies hepta-coordenadas [MoO(O₂)₂L₁L₂] com L₁ = pirazol na posição equatorial é 24 kJ/mol mais estável que na posição axial, quando L₂ = CH₃SCH₂CH=CH₂, já quando L₂ = H₂O, somente a estrutura com L₁ em

equatorial é um mínimo na superfície de energia potencial, em que a distância de ligação Mo-OH₂ é 2,59 Å. A posição axial é muito lábil, como pode ser demonstrada pela pequena energia de ativação (3,2 kJ/mol) para a dissociação do ligante H₂O no complexo [MoO(O₂)₂(pirazol)(H₂O)]. Também foi determinada a estrutura do estado de transição para reação do complexo [MoO(O₂)₂(N,N-DMLA)] com o dimetilsulfeto (Figura 1).

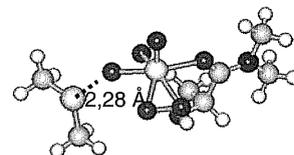


Figura 1. Estrutura do estado de transição obtida com o método B3LYP/LanL2DZ/6-31G*.

Cálculos permitiram a atribuição dos espectros experimentais, e ainda a correlação dos deslocamentos químicos e das frequências vibracionais com as forças dos ligantes e as reatividades dos complexos. Cálculos dos deslocamentos químicos (B3LYP/LANL2DZ/IGLO3/6-31G*) para ¹⁷O destes complexos indicam que o oxigênio do grupo oxo é menos sensível à presença de diferentes ligantes que os oxigênios peroxo. Há uma diminuição significativa dos valores dos deslocamentos químicos dos oxigênios peroxo do mesmo lado (*syn*) do ligante, resultado de uma diminuição da densidade eletrônica devido a complexação do ligante. As diferenças dos deslocamentos químicos nos diastereoisômeros do complexo [MoO(O₂)₂(N,N-DMLA)] são muito pequenas para poderem ser utilizadas na caracterização destes isômeros. As atribuições dos espectros vibracionais são consistentes com as observações experimentais, e há correlação entre as frequências de estiramento e as energias de complexação calculadas.

Conclusões

A metodologia utilizada permite a previsão da reatividade de complexos [MoO(O₂)₂L₁L₂] na transferência de oxigênio. Entretanto, a estereo- seletividade ainda não está quantificada.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FINEP, PADCT, RENAMI.

DETERMINAÇÃO TEÓRICA DE ESPECTROS DE RMN EM COMPOSTOS ISOLADOS DO ÓLEO DE COPAÍBA.

Patrícia Gabrielle B. H. van Rij¹ (IC)*, Madson S. do Nascimento¹ (PG), Jamal S. Chaar¹ (PQ), Kelson M. T. de Oliveira¹ (PQ), Saulo L. da Silva¹ (PQ), Moacyr Comar Júnior¹ (PQ).

* patty_vanrij@hotmail.com

¹ Universidade Federal do Amazonas, Laboratório de Química Teórica e Computacional, Av. Gal. Rodrigo Octávio Jordão Ramos, 3000 – Coroado, Setor Sul - Campus Universitário, 69077-000 Manaus, AM.

Palavras Chave: Óleo de Copaíba, RMN, DFT

Introdução

A região amazônica é mundialmente conhecida, além de sua beleza, pelas riquezas naturais sobre e sob o solo, de forma que se faz necessário um constante e aprimorado estudo dos produtos naturais existentes na região, tal como o gênero *Copaifera*, que possui 72 espécies [1] distribuídas por vários países [2-6], sendo que 16 delas são encontradas somente no Brasil [2]. Esse trabalho tenta fazer a descrição teórica do espectro de RMN e a comparação destes com os experimentais, o que é duplamente benéfico, pois, se por um lado se confirmam os resultados experimentais, por outro se confirma que o procedimento teórico está correto, garantindo, assim, a confiabilidade em futuros resultados obtidos para outras propriedades. Os métodos *ab initio* de cálculo de propriedades magnéticas, como por exemplo das constantes magnéticas de blindagem, têm se tornado de mais fácil realização nos últimos anos devido ao aumento da capacidade de computação e à introdução de métodos de cálculo. Segundo Cheeseman [7], o modelo teórico mínimo para que se possa obter resultados confiáveis, no caso da previsão de espectros de RMN é a união de um conjunto de base, no mínimo, de qualidade do conjunto 6-311G [8] e o funcional B3LYP [9].

Resultados e Discussão

Dos métodos usados para calcular as constantes de blindagem, são usados nesse trabalho os métodos GIAO, CGST e IGAIM. Para expansão da função de onda são usados os funcionais, B3LYP, SVNW5, PW91PW91, juntamente com o conjunto de base 6-311G (2df, 2pd). Até o momento, a combinação que fornece resultados mais próximos dos experimentais é aquele que une o método B3LYP e o método GIAO, embora os resultados obtidos com o método CGST têm se

apresentado com uma alternativa a ser considerada.

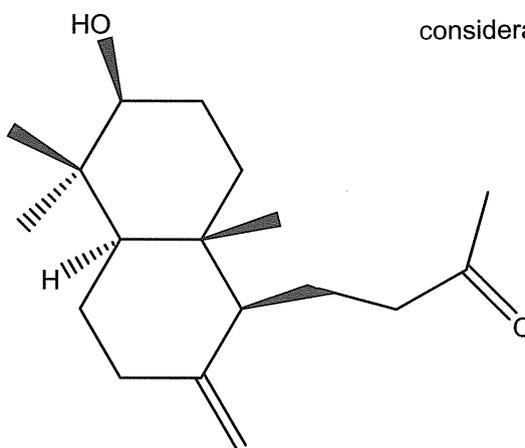


Figura 1 – Estrutura do dinorlabdano usado.

Conclusões

Os resultados apresentados até o momento, mostram que escolher combinações entre métodos de para calcular as constantes de blindagem e funcionais podem ser difíceis, pois deve-se levar em conta fatores como convergência com relação aos valores experimentais e tempo computacional, por exemplo.

Agradecimentos

FAPEAM (Fundo de amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas).

¹ Index Kewensis, suppl. XX; Clarendon Press; Oxford, 1996.

² Dwyer, J.D., Brottonia, 7, 143, 1951.

³ von Martius, F., Flora Brasiliensis, 15, 240, 1870.

⁴ Dwyer, J.D., Tropical Woods, 83, 15, 1945.

⁵ Alencar, J.C., Acta Amazonica, 12, 75, 1982.

⁶ Burkart, A., Lãs Leguminosas Argentinas, 15, 1943.

⁷ Cheeseman, J.R., Trucks, G.W., Keith, T.A., Frisch, M.J., J. Chem. Phys., 104, 5497, 1996.

⁸ Ditchfield, R., Hehre, W.J., Pople, J.A., J. Chem. Phys., 54, 724, 1971.

⁹ Becke, A.D., J. Chem. Phys., 98, 5648, 1993.

ESTUDO TEÓRICO DA ESTRUTURA E REATIVIDADE DO IMIDAZOL E DA IMIDAZOLINA E SEUS DERIVADOS.

Juliana de Oliveira Mendes (PG)^{1,*}, Edilson Clemente da Silva¹ (PQ).

Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, CT Bloco A sala 408, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro 21945-900

*e-mail: mendesjuliana@iq.ufrj.br

Palavras Chave: imidazol, imidazolina, DFT, reatividade, Fukui.

Introdução

A corrosão das tubulações é um problema severo na indústria petroquímica. Imidazóis e imidazolinas e seus diferentes derivados têm sido usados com sucesso como inibidores de corrosão nas tubulações de petróleo, sendo ainda escassos os estudos teóricos sobre os possíveis mecanismos de inibição destes compostos^{1,2}.

Este trabalho visa determinar, na etapa inicial, a estrutura, e os parâmetros geométricos do imidazol e da imidazolina e alguns de seus derivados. As geometrias das moléculas de interesse foram otimizadas nos níveis RHF e B3LYP com as bases 6-31+G** e 6-311+G**. Os índices de Fukui sobre cada átomo foram determinados considerando-se as espécies carregadas positivamente e negativamente nas geometrias otimizadas das espécies neutras.

A etapa final destina-se à investigação da ligação do imidazol e da imidazolina e suas espécies protonadas a um átomo de ferro em fase gasosa.

Embora a descrição completa do processo deva ser feita simulando a superfície do metal puro (não oxidado), pode-se ter uma idéia das interações locais usando este tipo de procedimento.

Com a análise dos dados obtidos nas etapas descritas, podemos prever qualitativamente os sítios de maior reatividade, e um possível mecanismo de inibição das espécies de interesse.

Resultados e Discussão

Os cálculos realizados mostram que as espécies neutras do imidazol e da imidazolina só podem sofrer ataque lateral pelo átomo de Fe, como ilustrado na Figura 1.

A Tabela 1 lista as distâncias de equilíbrio e as energias de interação ($E_{int} = E_{complexo} - (E_{molécula} + E_{Fe})$) dos compostos neutros estudados com ataque lateral do átomo de Fe, tanto quinteto quanto tripleto.

Observa-se que os complexos formados com o Fe tripleto são energeticamente mais estáveis que os formados com o quinteto, embora, isoladamente, o metal seja mais estável no estado de maior multiplicidade.

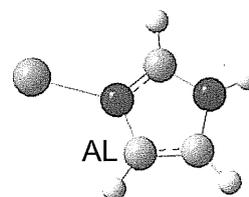


Figura 1. Ataque lateral do átomo de Fe ao imidazol neutro.

Tabela 1. Distâncias de equilíbrio e energias de adsorção dos complexos formados pelo ataque lateral do Fe às espécies neutras imidazol e imidazolina*.

Complexo	Distância Fe-N (Å)	E _{ads} (kcal/mol)
Imidazol – Fe5	2,130	-15,069
Imidazol – Fe3	1,966	-25,389
Imidazolina – Fe5	2,090	-19,895
Imidazolina – Fe3	1,956	-29,323

* Cálculos realizados em nível B3LYP/CEP-31G.

Conclusões

Os valores de energia de interação e a estabilidade dos complexos de menor multiplicidade sugerem um processo de formação de ligação entre as espécies neutras e o átomo de ferro, levando à interação química das espécies ao metal.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa concedida e ao professor Oscar Rosa Mattos pelos recursos computacionais.

¹ Y. J. Tan, S. Bailey, B. Kinsella, *Corrosion Science* **38** (1996), 1545-1561.

² Cruz J., Martínez R., Genesca J., García-Ochoa E., *J Electroanalytical Chem.* **566** (1) 111 (2004).

ESTUDO QUÍMICO-QUÂNTICO DAS INTERAÇÕES DOS AMINOÁCIDOS DO SÍTIO ATIVO DA CORISMATO SINTASE COM O EPSP E A FMNH₂.

Madson S. do Nascimento¹(PG)*, Jamal S. Chaar¹(PQ), Patrícia Gabrielle B. H. van Rij¹(IC), Kelson M. T. Oliveira¹(PQ), Saulo L. da Silva¹(PQ), Moacyr C. Júnior¹(PQ).

Departamento de Química, ICE, Universidade Federal do Amazonas (UFAM), Manaus, AM., Brasil.

madsonsn@hotmail.com

Corismato sintase, EPSP, FMNH₂, Corismato, Estudo teórico.

Introdução

A enzima corismato sintase catalisa a sétima e última etapa da via do chiquimato, a qual leva a formação do corismato a partir do 5-enolpiruvil chikimato-3-fostato (EPSP). O corismato é um importante precursor para a biossíntese de ácido fólico, vitamina K, ubiquinona e três aminoácidos aromáticos: triptofano, fenilalanina e tirosina. A enzima está presente em plantas, bactérias, fungos, e parasitas do filo apicomplexa - porém está ausente em mamíferos. A reação da corismato sintase é uma rota sintética considerada única na natureza, pois envolve uma eliminação anti-1,4 do grupo 3-fosfato e requer a presença de flavina mononucleotídeo na forma reduzida (FMNH₂). Existem várias propostas para o mecanismo dessa reação¹⁻⁴, mas elas não são unânimes nem quanto ao mecanismo, quanto ao papel dos aminoácidos e da FMNH₂. Isto sugere novos estudos, pois a compreensão dessa reação bem como o papel dos aminoácidos envolvidos tanto com o substrato, como com a FMNH₂ é um importante alvo terapêutico para o desenho de novas drogas antibacterianas, antifúngicas, antiprotozoárias e herbicidas^{2,3}.

Resultados e Discussão

Os cálculos realizados até momento, usando o funcional B3LYP⁵ e a base 6-311++G** permitiram identificar quais aminoácidos interagem efetivamente com a FMNH₂ e com o substrato, assim como natureza dessas interações – ligações de hidrogênio. Evidenciou-se que os aminoácidos que interagiram com o EPSP são distintos daqueles que o fizeram com a FMNH₂. Tais cálculos referem-se ao estado fundamental do EPSP. No momento, estão em fase de cálculos as interações entre o estado de transição do EPSP e os aminoácidos, bem como as interações entre o EPSP e a FMNH₂.

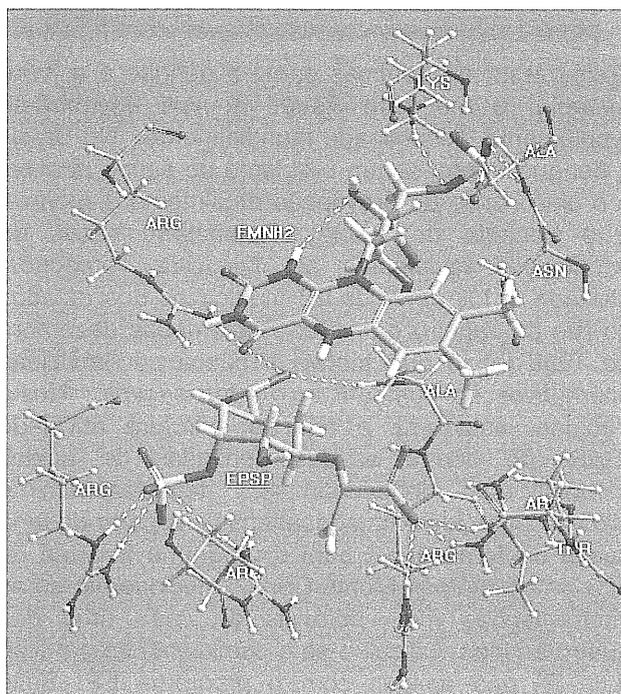


Figura 1. Ligações de hidrogênio entre os aminoácidos do sítio ativo da corismato sintase e EPSP e FMNH₂.

Conclusões

Como são mostrados pelos cálculos iniciais, alguns aminoácidos interagem de maneira efetiva com a FMNH₂ e outros interagem com o EPSP. Os estudos que continuam sendo realizados tentarão mostrar qual o nível de interações entre a FMNH₂ e o EPSP e outros aminoácidos do sítio ativo da corismato sintase.

Agradecimentos

FAPEAM / CAPES.

¹ Dmitrenko, O.; Wood, H. B. Jr.; Bach, R. D. e Ganem, B. *Organic Letters*. **2001**, 3, 4137.

² Osborne, A.; Thorneley, R. N. F.; Abell, C. e Bornemann, S. *The Journal Biological Chemistry*. **2000**, 275, 35825.

³ Kitzing, K.; Auweter, S.; Amrhein, N.; e Macheroux, P. *The Journal of Biological Chemistry*. **2004**, 279, 9451.

⁴ Maclean, J. e Ali, S. *Structure*. **2003**, 11, 1499.

ESTUDO CONFORMACIONAL DE AMIDAS DERIVADAS DE ÁCIDOS GRAXOS COMO LARVICIDAS FRENTE AO *Aedes aegypti*.

João B. P. da Silva (PQ), Iris R. M. Tébéka (IC)*, Daniela M. A. F. Navarro (PQ), Clécia B. da Silva (IC),

Universidade Federal de Pernambuco, Depto. de Química Fundamental. Cid. Universitária 50670-901 Recife – PE, Brasil.

* escrevapramim@gmail.com

Palavras Chave: *Aedes aegypti*, SAR, Monte Carlo.

Introdução

Transmissor de doenças como a dengue e a febre amarela, o mosquito *Aedes aegypti* encontra-se amplamente disseminado mundialmente. No Brasil, a dengue tornou-se um problema de saúde pública, e o único meio de prevenção atualmente disponível é o controle do vetor. Relatam-se casos de populações resistentes ao inseticida Temephós, utilizado a 1% em 9 de 22 municípios dos estados do Rio de Janeiro e de São Paulo desde dezembro de 1999 [1], o que motiva a busca por larvicidas alternativos no combate ao *Aedes aegypti*. Neste trabalho, estuda-se a relação estrutura atividade (SAR) de quatro amidas derivadas de ácidos carboxílicos: dodecanamida, tetradecanamida, hexadecanamida e octadecanamida. A partir de uma busca conformacional com o programa Spartan 04 através do método Monte Carlo, selecionaram-se as conformações mais estáveis de cada uma das quatro amidas. Calculou-se o coeficiente de partição (Log P) das amidas com o programa EPI Suite v3.20, e avaliou-se a relação da torção da cadeia carbônica com a atividade larvicida.

Resultados e Discussão

As quatro amidas em estudo tiveram suas atividades larvicidas testadas no nosso laboratório, obtendo-se os seguintes percentuais de mortalidade larval na concentração de 100ppm: 70, 4, 33 e 10%, para a dodecanamida (1), tetradecanamida (2), hexadecanamida (3) e octadecanamida (4), respectivamente. Verifica-se que o aumento gradativo da cadeia carbônica promove a diminuição da mortalidade larval para as amidas 1, 3 e 4. O resultado aparentemente anômalo para a molécula 2 já foi relatado [2]. Os valores calculados de Log P para as amidas 1-4 foram 3,45, 4,29, 5,12 e 5,96, evidenciando, como esperado, o aumento da lipofilicidade com o crescimento da cadeia carbônica, o que explica a queda da atividade com o aumento da cadeia alquílica para as amidas 1, 3 e 4. A possibilidade de enovelamento com o crescimento da cadeia alquílica foi investigada através da busca conformacional. Observou-se que as 10 conformações mais estáveis de todas as moléculas apresentavam torções na cadeia carbônica. Algumas dessas conformações podem ser

vislumbradas na Figura 1. Sugerimos então que a diminuição da atividade larvicida com o crescimento da cadeia alquílica seja decorrente do aumento da lipofilicidade e do enovelamento da cadeia carbônica dos compostos quando em meio aquoso. De fato, a energia relativa entre a primeira e a décima conformação de menor energia, para as quatro amidas manteve-se entre 0,03 e 2,98 kcal/mol, sugerindo que conformações com a cadeia alquílica torcida são energeticamente acessíveis e, portanto, um grande número de moléculas poderá assumir esse tipo de conformação.

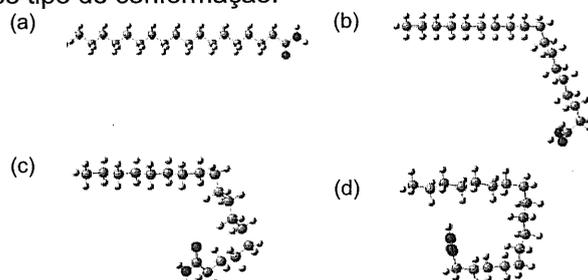


Figura 1. Algumas conformações de menor energia para a octadecanamida: (a) primeira; (b) segunda; (c) sétima e (d) décima conformação. As últimas três conformações apresentam torções na cadeia principal.

Conclusões

A redução da atividade larvicida em função do aumento do número de carbonos na cadeia principal nos compostos 1, 3 e 4 pode ser associada ao enovelamento da cadeia alquílica. Quando em meio aquoso, as amidas tendem a se enovelar, o que dificulta o acesso das moléculas a membranas celulares, reduzindo a atividade larvicida.

Agradecimentos

CNPq, PIBIC/CNPq/UFPE, FACEPE

¹ FUNASA – Ministério da Saúde – Monitoramento da Resistência das populações do *Aedes aegypti* no país. 2000, Relatório: documento mimeografado, Brasília – DF.

² A. Blumtritt, Dissertação de Mestrado, UFPE, 2006.

DOCKING DE FENILPIRAZÓIS NAS FLAVOENZIMAS TRIPANOTIONA E GLUTATIONA REDUTASE.

Cristiane Cabral de Melo¹(PG)*, Mauricio Vega-Tejido^{1,2}(PQ), Ignez Caracelli²(PQ), Antônio C.C. Freitas³(PQ), Julio Zukerman-Schpector¹(PQ)

crisbrizoti@yahoo.com.br

Palavras Chave: Doença de Chagas, Fenilpirazóis, Difração de raio X, Docking.

Introdução

A doença de Chagas, causada pelo protozoário parasita *Trypanosoma cruzi*, é considerada um dos maiores problemas de saúde da América Latina. Com o intuito de desenvolver novos fármacos, menos tóxicos e mais seletivos¹, muita atenção tem sido dedicada em explorar as principais diferenças entre o metabolismo químico do hospedeiro e do parasita. Dentre certas peculiaridades, destaca-se o sistema antioxidante de defesa desses protozoários que utilizam a enzima tripanotona redutase (TR), ao invés da correspondente enzima humana glutatona redutase (GR). Apesar de similares entre si, as duas enzimas possuem substratos específicos, o que pode propiciar o desenvolvimento de fármacos capazes de inibir a TR sem interferir com a GR. Neste trabalho é apresentada a estrutura cristalográfica de dois fenilpirazóis e o docking desses ligantes com as flavoenzimas TR e GR.

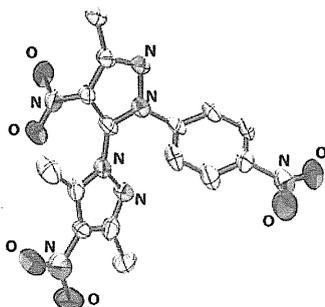


Figura 1. Estrutura cristalográfica de um dos fenilpirazóis estudados

Resultados e Discussão

Os estudos de docking foram realizados usando as coordenadas cristalográficas das flavoenzimas TR e GR depositadas no PDB² nos três possíveis sítios de ligação (sítio ativo, sítio de ligação do NADPH e sítio de interface)³. As coordenadas dos ligantes foram determinadas por difração de raio X usando métodos diretos (Figura 1).

Nos cálculos de docking foi utilizado o método semi-rígido implementado no programa GOLD^{4,5,6}. A análise dos resultados compreendeu um estudo gráfico tridimensional e uma avaliação energética e de compatibilidade química levando-se em

consideração todas as ligações realizadas nos complexos formados para ambas as enzimas TR e

GR, uma vez que esses compostos também apresentam afinidade com a correspondente enzima humana GR. No sítio da interface da GR, o ligante se posicionou entre as Phe78. No caso da TR, a orientação do ligante é mantida por

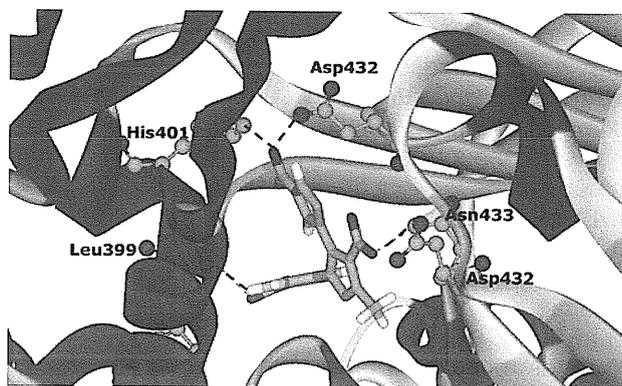


Figura 2. Orientação do ligante no sítio da interface da enzima Tripanotona Redutase de *T. cruzi*.

interações dos grupos nitro com os aminoácidos Leu399, Asn433 e His400 (Figura 2).

Conclusões

A análise dos resultados mostrou que os fenilpirazóis possuem uma maior tendência de ligação no sítio de interface do que nos outros sítios, tanto nos complexos formados com a enzima GR como com a TR, o que sugere, portanto, que esses ligantes deverão atuar como inibidores não-competitivos.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ Bond, C. S.; Yihong, Z.; Berriman, M.; Cunningham, M. L.; Fairlamb, A. H. e Hunter, W. N. *Structure* **1999**, *7*, 81-89.

² Protein Data Bank. <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>

³ Vega-Tejido, M.; Caracelli, I.; Zukerman-Schpector, J. *J. Mol. Graph. Model.* **2006**, *24*, 349-355.

⁴ G. Jones, P. Willett, R.C. Glen, A.R. Leach, R. Taylor; *J. Mol. Biol.*, **1997**, *267*, 727-748.

⁵ Nissink, J. W. M.; Murray, C.; Hartshorn, M.; Verdonk, M. L.; Cole, J. C. e Taylor, R. *Proteins* **2002**, *49*, 457-471.

⁶ Hartshorn, M.; Verdonk, M.; Chessari, G.; Brewerton, S. C.; Mooij, W. T. M.; Mortenson, P. N. e Murray, C. W. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 726-741.

DOCKING DE UMA SÉRIE DE QUINONAS NO SÍTIO DA INTERFACE DA TRIPANOTIONA REDUTASE DE *TRIPANOSSOMA CRUZI*.

Luciane B. Duarte Pivetta¹(IC)*, Julio Zukerman-Schpector¹(PQ), Antônio Carlos Trindade²(PQ), Ignez Caracelli³(PQ).

¹ Laboratório de Cristalografia, Estereodinâmica e Modelagem Molecular – DQ– UFSCar – S Carlos - SP

²Instituto de Química, USP; ³BioMat - Departamento de Física, Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru-SP.

Keywords: docking, quinonas, tripanotiona redutase, Chagas

Introdução

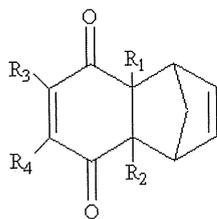
A doença de Chagas, causada pelo protozoário parasita *Trypanosoma cruzi*, é considerada um dos maiores problemas de saúde da América Latina. Com o intuito de desenvolver novos fármacos, menos tóxicos e mais seletivos¹, a escolha das enzimas-alvo tem se baseado nas diferenças entre o metabolismo do hospedeiro e do parasita. A enzima tripanotiona redutase (TR) já foi validada como alvo e sua correspondente no metabolismo humano é a enzima glutathiona redutase (GR)². Baseado no fato de as enzimas apresentarem aspectos diferenciados em seus sítios de ligação, tem sido feita uma busca em ligantes que possam apresentar especificidade em seu mecanismo de ação. A atividade tripanossomicida das quinonas tem sido atribuída à formação de radicais oxigênio e conseqüentemente a um forte estresse oxidativo. Como resultados anteriores mostraram que o sítio da interface era o mais favorável para a ligação de este tipo de compostos², neste trabalho é apresentado os estudos de docking de uma série de quinonas no sítio da interface da TR.

Resultados e Discussão

As coordenadas dos ligantes foram determinadas por difração de raio X (Tabela 1).

Tabela 1. Quinonas estudadas

	R1	R2	R3	R4
1	H	H	C ₆ H ₅ S	C ₆ H ₅ S
2	Cl	Cl	Cl	C H ₃ O
3	H	C ₆ O ₂ H ₅ S	CH ₃ S	CH ₃ S
4	Cl	Cl	Cl	C ₂ NH ₄
5	H	C ₂ H ₅ S	C ₂ H ₅ S	C ₆ H ₅ N
6	Cl	Cl	CH ₃ S	CH ₃ S
	Cl	Cl	C ₂ H ₅ S	C ₇ H ₈ N



Os estudos de docking foram realizados utilizando as coordenadas cristalográficas da TR depositada no PDB (1nda) no sítio da interface (TR-SI). Os cálculos de docking foram realizados empregando o programa Dock 4.0.³

Para análise e seleção dos resultados utilizaram-se como critérios o maior número de repetições das orientações dos ligantes nos sítios-alvo, as energias dos complexos e as interações realizadas entre ligantes e a proteína. Os ligantes se orientaram dentro do sítio da interface com energias favoráveis à formação de complexos (ca. -30 kcal/mol). Os resultados de docking mostraram que os compostos estudados formam complexos com a TR, sendo assim possíveis inibidores para esta proteína. As interações mais importantes ocorrem com resíduos carregados tais como His72, Glu75, Asp431 e Glu435

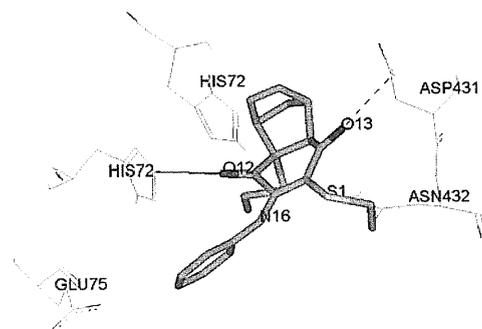


Figura 1. Complexo TR-SI- quinona 5

(Figura 1).

Conclusões

Os resultados de docking indicam que os compostos podem atuar como inibidores em um mecanismo de ação não-competitivo.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CAPES.

¹ Zani, C. L.; Fairlamb, A.H. *Mem. Inst. Oswaldo Cruz.*(2003) **98**, 565

² Vega-Tejido, M.; Caracelli, I.; Zukerman-Schpector, J. *J. Mol. Graph. Model.* (2006) **24**, 349.

³ Kuntz, I. D.; Meng, E. C.; Shoichet, B. K. *Acc. Chem. Res.*,(1994) **27**, 117.

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE BUCKYBALLS NA RETIRADA DE MOLÉCULAS DE H₂ ARMazenADAS EM SEU INTERIOR

Julio Rodolfo P. Iank (PG)^{1*}, Moacyr Comar Júnior (PG)¹, Jamal S. Chaar¹ (PQ), Saulo L. Silva¹ (PQ), Marcos Eberlin² (PQ), Kelson M. T. de Oliveira (PQ)¹

*jrgrt@click21.com.br

1- Universidade Federal do Amazonas, Laboratório de Química teórica e computacional, Av. Gal. Rodrigo Octávio Jordão Ramos, 3000 – Coroado, Setor Sul do Campus Universitário, 69077-000 Manaus, AM.

2- UNICAMPs, Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica. CP 6154. 13083-970 - Campinas, SP

Palavras Chave: Buckyballs, hidrogênio, B3lyp, DFT, espectroscopia de massa,

Introdução

O C₆₀ (buckminsterfulereno) e outras buckyballs (buckyballs) são estruturas que podem ser classificadas como a quarta forma alotrópica de carbono, com propriedades físicas e químicas interessantes. Entre estas, destaca-se sua capacidade de armazenamento e confinamento de diversas espécies moleculares como hidrogênio, fósforo, neônio, deutério, hélio. A incorporação de dessas espécies, em fullerenos endroédricos, especialmente gases nobres e nitrogênio, tem se dado pela inserção sob condições forçadas. Recentemente Komatsu e colaboradores conseguiram inserir a única molécula de H₂ por uma rota alternativa e comprovado os dados por espectroscopia de massa.

Este trabalho investiga a capacidade de confinamento do hidrogênio em sistemas C_n@H₂, a partir do C₆₀, com a redução gradual da buckyball pela retirada de fragmentos de C₂ e a estabilidade decorrente da inserção de uma molécula de H₂ em seu interior. A metodologia aplicada consistiu em abordagem em nível DFT, base 6-31g*, com funcional híbrido B3lyp, tendo sido usado os pacotes Spartan 04® (Linux), e o Gaussian 03W.

Resultados e Discussão

O estudo consistiu em duas fases: 1. Estruturas recompostas após a retirada de fragmentos de C₂; 2. Estruturas sem recomposição da buckyball depois da retirada de um fragmento de C₂, a fim de avaliar a possibilidade de saída de hidrogênio e estabilidade da estrutura (Figura 01). Os cálculos realizados com a recomposição da buckyball após a retirada sucessiva de fragmentos de C₂, mostraram a impossibilidade da saída da molécula de hidrogênio mesmo pela retirada de 20 fragmentos. As energias potenciais calculadas para estes sistemas mostraram-se muito altas, quando comparadas com o sistema inicial C₆₀@H₂ (Graf. 01). Na análise de estruturas sem recomposição da nanoestrutura, os resultados mostraram a expulsão do hidrogênio só se torna possível no C₅₆, após a retirada de dois fragmentos de C₂.

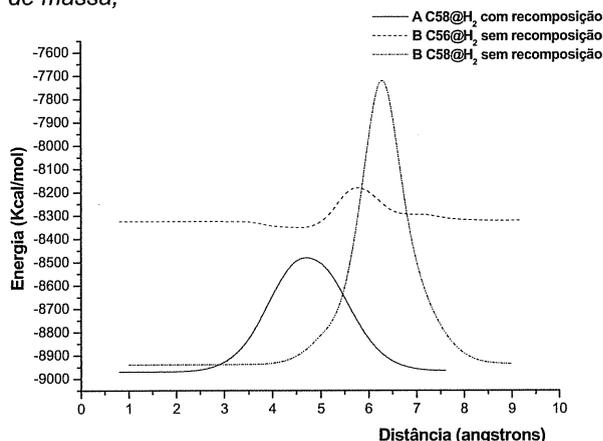


Gráfico 01. Energias de barreira potencial necessária para a retirada da molécula de H₂ de dentro das moléculas C58 e C56, com e sem recomposição da buckyball.

Conclusões

A molécula de H₂ é facilmente expulsa do sistema C_n@H₂ quando são retirados dois fragmentos C₂ sem que haja reestruturação da buckyball. Com a recomposição da nanoestrutura, o H₂ só é expulso quando atinge C₁₄. A diferença na barreira de energia para a retirada de H₂ na estrutura C₅₆@H₂ pode ser comparada às energias de barreira para a retirada do C₅₈, com e sem recomposição da buckyball. Se houver apenas a retirada de um fragmento C₂ a barreira potencial a ser vencida, mesmo sem recomposição da buckyball, é proibitiva. Caso seja fornecida energia em torno de 300 Kcal, além da energia necessária para retirar um fragmento C₂, é possível expulsar o H₂ após a retirada de apenas dois átomos de carbono.

Agradecimentos

FAPEAM, CAPES.

Komatsu, K.; Murata, Y.; Murata, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7153

Schur, D.V.; Tarasov, B.P.; Shulga, Y.M.; Zaginichenko, S.Y.; Matysina, Z.A. e Pomytkin, A.P.; *Carbon* **2003**, *41*, 1331

Bhattacharya, S.; Kimura, T.; Komatsu, N; *Chem. Phys Letters*, **2006**, *430*, 435

TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS NA PERSPECTIVA DE REDES NEURAS ARTIFICIAIS.

Maurício Ruv Lemes¹ (PQ)*, Arnaldo Dal Pino Júnior² (PQ). ruvlemes@terra.com.br.

1 – Faculdade Comunitária de Taubaté – Anhanguera Educacional, 2 – Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

Palavras Chave: Tabela Periódica, Redes Neurais, Redes Neurais de Kohonen.

Introdução

Depois de mais de 100 anos do trabalho de classificação dos elementos químicos iniciado por Lavoisier, Mendeleev¹ introduziu à comunidade científica a lei periódica dos elementos. Apesar de não conhecer a estrutura atômica, suas pesquisas previram existência e propriedades de elementos então desconhecidos como o germânio, com considerável precisão.

O principal objetivo deste trabalho é verificar se sistemas artificiais inteligentes são capazes de produzir classificações semelhantes. Utilizamos mapas auto-organizáveis conhecidos como redes de Kohonen (RK) para classificar os elementos químicos. Fornecemos à rede neural artificial apenas informações conhecidas no final do século XIX e analisamos como ela agrupa os elementos.

Foram utilizadas redes quadradas com arquiteturas 8x8, 10x10 e 12x12 e nossos resultados mostram que as RK's conseguem distinguir e formar aglomerados, compostos pelos alcalinos, alcalino-terrosos, metais de transição e halogênios. Em outras palavras, determinamos que um sistema artificial inteligente, caso estivesse na mesma situação que os químicos do final do século XIX, teria produzido um mapa que tem grande semelhança com a tabela periódica dos elementos.

Resultados e Discussão

A RK após o processo de treinamento produziu o mapa da tabela 1.

Tabela 1. Mapa Encontrado

In	La	Sr	Rb	K	Na	-	Mg
Sn	Ce	Y	-	Ca	-	-	-
Te	-	Zr	-	Sc	Al	P	N
Ag	-	Mo	-	Ti	-	-	O
Pd	Ru	-	V	-	-	-	F
-	-	Cr	-	-	-	S	Cl
Ni	Mn	-	-	-	-	-	Br
Cu	-	-	Ag	Zn	Ga	As	Se

Estudamos 69 elementos conhecidos na época de Mendeleev. Para treinamento das RK, utilizamos as propriedades peso atômico, raio de ligação, raio atômico, ponto de fusão e reação com oxigênio (conhecidas por Mendeleev). Para predição utilizamos 41 elementos.

Observando a Tabela 1, temos:

(i) Reconheceu e agrupou elementos com alta eletronegatividade. Os elementos Flúor, Cloro, Bromo, Oxigênio e Nitrogênio ocupam células vizinhas entre si.

(ii) Os Metais de transição também foram agrupados. Prata e Paládio; Níquel e Cobre; Manganês (Mn), Cromo (Cr), Vanádio (V) e Titânio (Ti).

(iii) Tivemos agrupamento de metais alcalinos como: Rubídio (Rb), Potássio (K) e Estrôncio (Sr). Outro agrupamento em linha foi o Potássio (K), o Cálcio (Ca) e o Escândio (Sc). E ainda temos em linha o Estrôncio (Sr), Ítrio (Y) e Zircônio (Zr).

(iv) Na família 5A temos agrupados o Fósforo (P) e o Nitrogênio (N).

(v) Os resultados apresentados mostram 33 células ocupadas por um elemento e apenas 4 delas foram ocupadas por 2 elementos cada uma. Os átomos de Cádmi (Cd) e Índio (In), Cobre (Cu) e Prata (Ag), Ródio (Rh) e Paládio (Pd), Nióbio (Nb) e Molibdênio (Mo).

Conclusões

Mostramos que as RK's ao mapear os elementos químicos foram capazes de organiza-los em várias propriedades treinadas e também não treinadas. As RK's organizaram metais alcalinos, metais de transição e até mesmo propriedades que não estavam presentes no treinamento, como por exemplo a eletronegatividade. No mapeamento podemos notar que alguns elementos químicos ocuparam a mesma célula, por se tratarem de elementos muito parecidos em relação às suas propriedades gerais. As arquiteturas diferentes mostraram uma maior separação dos elementos, mas continuaram organizando os elementos com relação as suas propriedades.

¹ Mendeleev, D.; *J. Rus. Chem. Soc.* **1869**, *1*, 60.

FLEXIBLE MOLECULAR DOCKING STUDIES BETWEEN FIBROBLAST GROWTH FACTOR (FGF) AND HEPARIN USING GENERALIZED SIMULATED ANNEALING (GSA)

Samuel Silva da Rocha Pita^{1)*} (PG), Ernesto Raul Caffarena²⁾ and Pedro Geraldo Pascutti¹⁾ (PQ)

* samuelpita@biof.ufrj.br

¹⁾Laboratório de Dinâmica e Modelagem Molecular (LMDM) - Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

²⁾Programa de Computação Científica (ProCC) - Fundação Oswaldo Cruz - Rio de Janeiro

Key words: Docking Molecular, Flexible docking, Generalized Simulated Annealing (GSA), Fibroblast Growth Factor (FGF), Heparin complexes

Introduction

Although several crystal structures have been described for fibroblast growth factors molecules (FGF) in complexes with heparin-like-sugars, the nature of biologically active complex has been unknown until now¹. The FGF family presently consists of 17 FGF proteins that share 30-70% sequence identity and which the ability to bind heparin is a feature shared by all family members².

Molecular docking can be defined as the prediction of the structure of receptor-ligand complexes and, nowadays, different simplifications are used to make molecular docking tractable in different applications³. We are developing a flexible docking tool, the **GSADOCK** program based on the **Generalized Simulated Annealing**^{4,6} and to validate our method we are applying it to study some complexes among FGF-1 and heparin (PDB⁵ code: **1BFB**).

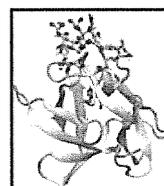
Results and Discussion

Since the GSA methodology is highly dependent of the right choose of its parameters⁶ (qV, qA and qT) our group mapped the better ones⁷ for peptide folding and these was used at our docking studies in this work.

The results of **GSADOCK** have shown that GSA approach is computationally fast and accurate in determining the complexes between FGF-1 and heparin (Figure 1). The major number of polysaccharides was posed at the region near of active site as related by structural studies^{1,8} and encouraged us to extend at our observations including the heparin flexibility and, at a posterior step the protein flexibility.

Many studies^{1,2,8} related the importance of the basic residues at the FGF surface – mainly Lys and Arg aminoacids – in interaction with sulfate/carboxylate heparin atoms and our program represented this ionic bridges correctly despite our classical description (GROMOS96 force field) of the system.

Figure 1. Graphical representation of the docking results between FGF-1 (cartoons) and heparin (licorice) atoms.

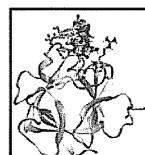


Conclusions

Comparing all of the results, e. g. all atoms of the system treated as *rigid-body*, atoms of heparin flexible and all atoms of the system flexible, we noted that despite the computational time was increased for the last case – it was expected since the large increasing in the degrees of freedom to analyze – the accuracy of the results does not vary significantly and the best structures were showed at figure 2.

Figure 2. Graphical representation of the best docking results between FGF-1 (cartoons) and heparin (licorice). "Rigid" heparin (blue) and flexible (lime for FGF-1 rigid and mauve for FGF-1 flexible)

Acknowledgments



The authors are gratefully to the financial support of CNPq and CAPES. S.S.R.P. thanks Mauricio Costa (LMDM-UFRJ) for heparin topology adapted to GROMOS96 force fields and Tácio Fernandes (LMDM-UFRJ) for helpful discussions about GSA parameters.

¹ DiGabriele, A. D. *et al. Nature* **1998**, 393, 812.

² Patrie, K. M. *et al. Biochemistry* **1999**, 38, 9264.

³ Brooijmans, N. and Kuntz, I. *Ann. Rev. Biophys.* **2003**, 32, 335.

⁴ Tsalis, C. and Stariolo, D. E. *Physica A* **1996**, 233, 395.

⁵ Berman, H. J. *et al. Nucl. Acid. Res.* **2000**, 28, 235.

⁶ Agostini, F. P. *et al. J. Comp. Chem.* **2006**.

⁷ Fernandes, T. V. *et al. IBCCF Monographies*, **2007**.

⁸ Faham, S. *et al. Curr. Opin Struct. Biol.* **1998**, 8, 576.

ESTUDO DE BASES E MÉTODOS PARA CÁLCULO DE INTENSIDADES NO INFRAVERMELHO DAS MOLÉCULAS H₂O, HF, HCN, CH₄, C₂H₄

Helen Graci Coelho de Menezes¹(PG)*, João Viçozo S. Júnior ²(PG), Roy E. Bruns¹(PQ)
*hmenezes@iqm.unicamp.br

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, CEP: 13083-970, Campinas-SP, Brasil.

Palavras Chave: CCFDF, QTAIM, intensidades vibracionais, bases, métodos.

Introdução

Estudos recentes^{1,2} têm mostrado que o modelo Carga – Fluxo de Carga – Fluxo de Dipolo (CCFDF) é uma alternativa interessante para se reproduzir as intensidades no espectro infravermelho de moléculas e principalmente para se interpretar as alterações das estruturas eletrônicas durante vibrações moleculares. Este modelo utiliza cargas e dipolos atômicos calculados através da Teoria Quântica Átomos em Moléculas (QTAIM)³ para decompor as derivadas do momento dipolar molecular em três contribuições que possuem interpretações físicas simples.

Nosso grupo de pesquisa vem realizando cálculos no nível MP2/6-311++G(3d,3p), obtendo intensidades CCFDF/QTAIM que concordam com aquelas obtidas diretamente desta função de onda por um erro rms de 4,0 Km/mol e com as experimentais por um erro rms de 27,0 Km/mol.

O objetivo deste trabalho foi investigar um nível de cálculo (método/base) que forneça melhor estimativa de intensidades no infravermelho para H₂O, HF, HCN, CH₄ e C₂H₄.

Uma vez que as intensidades obtidas diretamente da função de onda apresentam excelente concordância com as CCFDF/QTAIM e que seu custo computacional é menor, essas foram as escolhidas para serem comparadas com as experimentais durante este estudo.

Resultados e Discussão

Os métodos B3LYP, MP2, CISD e QCISD foram testados usando o conjunto de funções de base 6-311++G(3d,3p). A análise dos resultados obtidos e dos erros rms mostra que o método QCISD fornece as melhores estimativas das intensidades no infravermelho para as moléculas estudadas.

Tabela 1. Erros rms entre as intensidades (B3LYP, MP2, CISD, QCISD)/6-311++G(3d,3p) e as experimentais.

Método/ 6-311++G(3d,3p)	Erro rms (km/mol)
MP2	14,5
CISD	11,9
B3LYP	11,6
QCISD	9,5

Por apresentar melhor resultado para a representação das intensidades no infravermelho, o método QCISD foi escolhido para analisar as bases 6-311++G(3d,3p), aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, cc-pVDZ e cc-pVTZ. A análise dos dados obtidos e dos erros rms mostraram que a base cc-pVTZ é a que melhor representou os resultados experimentais para as intensidades no infravermelho.

Tabela 2. Erros rms entre as intensidades (QCISD/ (6-311++G(3d,3p), aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, cc-pVDZ, cc-pVTZ) e as experimentais.

QCISD/base	Erro rms (Km/mol)
6-311++G(3d,3p)	9,5
Aug-cc-pVDZ	10,2
Aug-cc-PVTZ	10,6
cc-pVDZ	9,8
cc-pVTZ	8,8

Conclusões

Entre os métodos e conjuntos de funções de base avaliados, o nível de cálculo QCISD/cc-pVTZ forneceu as melhores estimativas para as intensidades no infravermelho.

Agradecimentos

À FAPESP (06/53260-6 e 06/51572-0) e ao CNPq.

¹ Viçozo, J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4839.

² Viçozo, J. S. Jr.; Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 515.

³ Bader, R. F. W. "Atoms in Molecules: A Quantum Theory", Clarendon Press: Oxford, UK, 1990.

ESTUDO DA PLASMEPSINA 4 PROTEASE ASPÁRTICA (PMPM4) DO PARASITA *PLAMODIUM MALARIAE* COM OS MÉTODOS DE DINÂMICA MOLECULAR E QM/MM.

Natália de Farias Silva (PG)*, Davi do Socorro Barros Brasil (PG), Cláudio Nahum Alves (PQ)*

email: natyflavonas@yahoo.com.br, nahum@ufpa.br

Laboratório de Planejamento de Fármacos, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CEP 11101,66075-110 Belém, PA, Brasil.

Palavras Chave: malária, PmPM4, QM/MM, Dinâmica Molecular.

Introdução

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), a malária é hoje, uma das maiores doenças parasitárias do mundo, apenas é superada em número de mortes pela AIDS¹. Durante o estágio assexuado do ciclo de vida do parasita, há a invasão nos glóbulos vermelhos a degradação da hemoglobina. A enzima plasmepsina 4 (PmPM4) é fundamental na degradação da hemoglobina servindo como alvo atrativo no combate a malária². Recentemente, foi determinada a estrutura da enzima plasmepsina 4 protease aspártica (PmPM4) complexada com o inibidor alofenilnorstatina (KNI-764), neste estudo observou-se que o inibidor foi encontrado em uma orientação diferente quando comparada com a previamente modelada¹. Portanto, neste trabalho, utilizou-se a metodologia QM/MM combinada com Dinâmica Molecular³ (DM) para estudar as interações intermoleculares específicas entre a enzima PmPM4 com o inibidor KNI-764. A metodologia QM/MM tem a vantagem de incluir nos cálculos efeitos quânticos, tais como efeito de polarização. Estes efeitos precisam ser bem descritos quando grupos polarizáveis estão presentes no sistema³. A proteína com o inibidor foram colocados em uma caixa ortorrômbica de 100x80x80 Å, o sistema total é constituído de 327 resíduos de aminoácidos, 19444 moléculas de água e 93 átomos do inibidor, perfazendo um total de 63586 átomos. Nos cálculos híbridos QM/MM os átomos do inibidor foram tratados na parte QM, usando o método semiempírico AM1. A proteína e as moléculas de água foram descritas usando os campos de força OPLS-AA e TIP3P no programa DYNAMO.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 é mostrada a estrutura final obtida após 400 ps de simulação de DM com método QM/MM, através desta podemos observar que os grupos carbonílicos do inibidor formam ligações de hidrogênio com os resíduos Thr217, Gly78 e Tyr77. O átomo de S do inibidor forma ligação de hidrogênio com o resíduo Ser79, enquanto o grupo hidroxílico forma ponte de hidrogênio com os resíduos Asp214 e Asp34. Essas interações favorecem a estabilização do complexo proteína-

inibidor e podem ser observadas na Figura 2. Podemos também observar que algumas moléculas de água

interagem com o inibidor estabilizando o complexo (ver Figura 1 e 2). Recentemente, outros trabalhos experimentais têm mostrado que os resíduos Asp34, Asp214 e Tyr77 têm importância nos estudos da malária, em concordância com os nossos resultados^{1,4}.

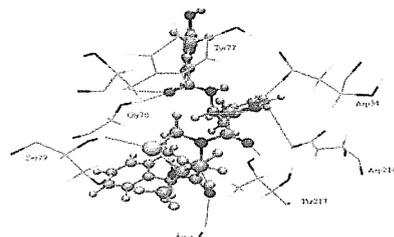


Figura 1. Visualização do inibidor KNI-764 com os principais resíduos de aminoácidos.

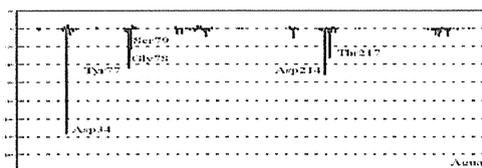


Figura 2. Contribuição dos resíduos de aminoácidos para a interação com o inibidor (em kJ·mol⁻¹).

Conclusões

Neste trabalho a metodologia QM/MM com DM foi utilizada para determinar a energia de interação entre proteína-inibidor. Como observado na análise individual de resíduo, aqueles que mostraram um papel importante na atividade antimalárica foram: Asp34, Asp214, Tyr77 juntamente com as moléculas de água. Estes resultados estão em concordância com os resultados experimentais e podem ser utilizadas para o desenho de novas moléculas, com bases em suas estruturas tridimensionais, com uma atividade antimalárica mais pronunciada.

Agradecimentos

UFPA, CNPq e FINEP.

¹Clemente, J. C et al., Acta Cryst. 2006. D62, 246. ²Banerjee, R., et al., Proc. Natl Acad. Sci. USA 2002, 9, 990. ³Alves, C. N., et al., Chem. Eur. J. 2007 in press. ⁴Vagapandu, S. et al., Medicinal Research Reviews 2007, 27, 65.

PERFORMANCE OF THE OM2 SEMIEMPIRICAL METHOD FOR COMPUTING EXCITATION ENERGIES

Mario Ramos Silva Junior* (PG)¹, Axel Koslowski (PQ)¹, and Walter Thiel (PQ)¹

¹ Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1 45470 Mülheim/Ruhr Germany

mario@mpi-muelheim.mpg.de

Keywords: Benchmarking, Semiempirical methods, Orthogonalization, Excitation energies

Introduction

Performing reliable excited state energy calculations for large systems is a challenging task. From a theoretical point of view, the CASPT2 method presents rather small errors (around 0.2 eV [1]) compared to experimental results. However, CASPT2 calculations are often no longer feasible for molecules of interest such as carotenoids and fluorescent proteins due to the excessive computational demands. Therefore an assessment of the recently developed semiempirical method (OM2) [2] as well as other diverse semiempirical methods was carried out for excited states.

Results and Discussion

235 excitation energies from 32 molecules were collected from the literature (CASPT2 results) [3], being classified as 163 singlets and 72 triplets of $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ and $\sigma \rightarrow \pi^*$ nature. Ground state equilibrium geometries were collated from the literature (optimized at the MP2/6-31G* level of theory). Calculations using the semiempirical Hamiltonians MNDO, PM3, AM1 and OM2 were carried out using the GUGA-CI approach in a development version of the semiempirical MNDO program. INDO/S-CI [4] calculations were performed using the ZINDO program.

The computed transitions and states were assigned on the basis of the wavefunction composition and 1e-properties, which turned out to be the time-limiting step of this work.

It was observed that the problem from pre-NDDO semiempirical methods for description of excited states is overcome by OM2 method (tendency to favor $x \rightarrow y'$ over $y \rightarrow x'$ configuration state functions, for $y > x$).

	B3LYP ^a	AM1	OM2	INDO/S
Mean	-0.223	-1.027	-0.121	0.113
MAD	0.315	1.096	0.479	0.528
Std. Dev.	0.401	1.231	0.612	0.720
Max.	0.658	1.070	2.070	2.763
Min.	-2.040	-2.790	-1.980	-1.805

^a In purpose of comparison. Unpublished results.

Conclusions

OM2 has an overall error around 0.48 eV and gives comparable results as TDDFT approach for single-reference dominant states. INDO/S performs well for singlet-states, but less for triplet states. Reliable assignments require analysis of the wavefunction and an assessment of all available properties including energies and oscillator strengths.

Acknowledgments

This work is supported by Deutscher Akademischer Austausch Dienst (DAAD) and Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 663).

¹ Serrano-Andres, L.; Merchan, M. *J. Mol. Struct. – THEOCHEM* **2005**, *729*, 99.

² Weber, W; Thiel, W., *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *103*, 495.

³ Over 30 published papers by B.O. Roos, L. Serrano-Andres, M. Merchan, J.D. Hirst, and co-workers.

⁴ Ridley, J.E.; Zerner, M.C. *Theor. Chem. Acta* **1973**, *32*, 111.

Table 1. Statistical results with respect to CASPT2 results for some of the semiempirical methods studied including all singlet and triplet states (in eV).

ESTUDO TEÓRICO DE RMN ^1H E ^{13}C DA CORDATINA, UM PRODUTO NATURAL COM AÇÃO ANTIULCEROGÊNICA.

Davi do Socorro Barros Brasil^{1,2*} (PG), Helton Oliveira Monteiro¹ (IC), Tatiane da Silva Damasceno¹ (IC), Adolfo Henrique Müller¹ (PQ), Giselle Maria Skelding Pinheiro Guilhon¹ (PQ), Cláudio Nahum Alves¹ (PQ). e-mail: davibb@ufpa.br, nahum@ufpa.br.

¹Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa 01. 66075-110. Belém, PA, Brasil.

²Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará Av. Augusto Corrêa 01. 66075-110. Belém, PA, Brasil.

Palavras Chave: cordatina, RMN, B3PW91/DGDZVP, DFT.

Introdução

Cordatina (**figura 1**) é um diterpeno clerodânico que apresenta expressiva atividade antiulcerogênica, comparada àquela da cimetidina (Tagamet[®]), medicamento utilizado para combater úlceras provocadas por estresse.¹

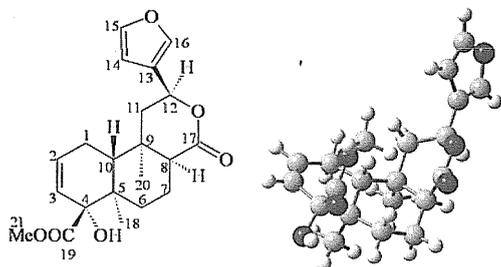


Figura 1. Estrutura da cordatina (fórmula plana e fórmula espacial).

Neste trabalho, utilizaram-se métodos teóricos para determinação de dados estruturais (geométricos), espectroscópicos (infravermelho) e espectrométricos (RMN ^1H e ^{13}C) desse produto natural.

Partindo de dados cristalográficos, inicialmente realizou-se a otimização estrutural com o método DFT tendo como funcional híbrido B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31G**. Cálculos de frequências dos modos normais de vibração aos níveis B3LYP/6-31G** e B3LYP/6-311G** foram realizados para caracterização do ponto estacionário. O método PCM também foi utilizado para modelar o efeito do solvente clorofórmio.

Cálculos de RMN [$\delta(^1\text{H})$, $\delta(^{13}\text{C})$ e $^n\text{J}(\text{H-H})$] para as geometrias obtidas no vácuo e no solvente clorofórmio foram realizados com o método B3PW91/DGDZVP com e sem o efeito de solvente.

Resultados e Discussão

São apresentadas na **tabela 1** as correlações e os parâmetros de ajuste das propriedades de RMN calculadas para cordatina. Na **figura 2** observa-se a correlação entre os deslocamentos químicos experimentais e calculados no solvente clorofórmio para o espectro de RMN ^{13}C da cordatina.

Os resultados dos cálculos de RMN mostram boa concordância com os valores experimentais

conforme observado através dos dados apresentados na **tabela 1** e na **figura 2**. Os resultados obtidos para os cálculos dos parâmetros geométricos e de infravermelho com e sem o efeito do solvente também são considerados satisfatórios.

Tabela 1. Correlações e parâmetros de ajuste das propriedades de RMN calculadas para a cordatina^[a].

parâmetro	a	b	r ²	EAM ^[b]	EAMC ^[c]
$\delta(^1\text{H})$ no vácuo	-0,0814	1,0225	0,9911	0,18	0,15
$\delta(^1\text{H})$ no solvente	-0,1577	1,0774	0,9967	0,12	0,08
$\delta(^{13}\text{C})$ no vácuo	3,7628	1,0293	0,9993	6,06	1,17
$\delta(^{13}\text{C})$ no solvente	3,3802	1,0425	0,9994	6,72	0,91
$^n\text{J}(\text{H-H})$ no vácuo	-0,1617	1,1335	0,9654	0,94	0,70
$^n\text{J}(\text{H-H})$ no solvente	-0,1720	1,1393	0,9678	0,92	0,65

[a] Parâmetros de ajuste linear referentes a $\delta_{\text{calc}} = a + b\delta_{\text{exp}}$. [b] erro absoluto médio: $\text{EAM} = \sum_n |\delta_{\text{calc}} - \delta_{\text{exp}}|/n$. [c] erro absoluto médio corrigido: $\text{EAMC} = \sum_n |\delta_{\text{corr}} - \delta_{\text{exp}}|/n$. para constante de acoplamento substituir δ por J .

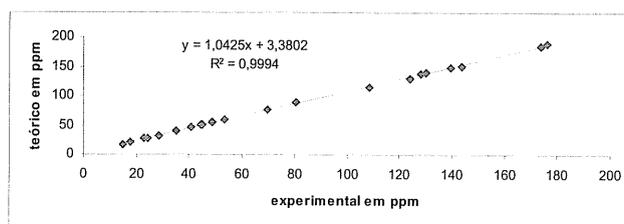


Figura 2. Correlação entre os δ experimentais e calculados no solvente clorofórmio para o espectro de RMN ^{13}C da cordatina.

Conclusões

Os resultados obtidos mostram que a metodologia empregada pode ser utilizada no estudo de geometria, infravermelho e RMN de diterpenos similares à cordatina, cujas estruturas ainda não foram totalmente elucidadas.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao FUNTEC-SECTAM, a FINEP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

¹Hiruma-Lima, C. A.; Gracioso, J. S.; Toma, W.; Almeida, A. B.; Paula, A. C. B.; Brasil, D. S. B.; Müller, A. H.; Souza Brito, A. R. M. *Phytomedicine* **2001**, *8*, 94.

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL PARA ESTUDO DA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS ENTRE DNA E COMPOSTOS DE CRÔMIO.

Esther Camilo dos Reis¹(PG)*, Cristiane Cabral de Melo²(PG), Mauricio Vega-Tejido^{2,3}(PQ), Ignez Caracelli³ (PQ)

esthercamilo@gmail.com

¹Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT, Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru-SP.

²LaCrEMM - Departamento de Química, UFSCar, São Carlos-SP.

³BioMat - Departamento de Física, Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru-SP.

Palavras Chave: docking, experimento in silico, DNA, crômio, sulcos.

Introdução

A investigação do mecanismo de interação de pequenos ligantes com macromoléculas tem papel fundamental no planejamento racional de fármacos. Nesse contexto, destacam-se moléculas contendo metais. Os compostos de crômio, dependendo do estado de oxidação podem ser carcinogênicos ou ter atividade terapêutica¹. No presente trabalho foi investigado o modo de interação desses compostos em B-DNA por modelagem molecular (*docking*) e visualização em tela gráfica. No estado de oxidação VI, o crômio existe como um oxianion, estruturalmente similar aos ânions fosfato e sulfato e pode penetrar na célula através do canal aniônico, levando a rápida acumulação intracelular². No núcleo da célula, esses íons reagem com aminoácidos formando diversos compostos que podem interagir com DNA de três principais maneiras: ligação no sulco maior, sulco menor ou intercalação, desencadeando assim um processo carcinogênico. Neste trabalho investigou-se qual o modo de interação mais provável.

Resultados e Discussão

Foi selecionada a estrutura tridimensional de DNA de código-PDB³ 1vzk. Nessa estrutura o ligante está posicionado no sulco menor do DNA. Para a significância dos cálculos de docking, foi feito o redocking e o resultado obtido aparece na Figura 1, utilizando como centro do sítio de ligação T19.

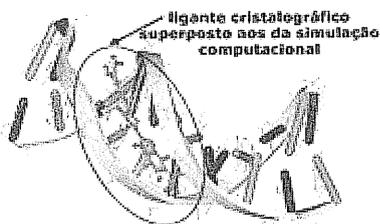


Figura 1. Redocking do ligante na estrutura tridimensional do DNA de código 1vzk.

Após a validação dos cálculos feitos utilizando o programa GOLD^{4,5}, baseado em algoritmos genéticos, foi feito o docking utilizando o composto tetrakis(tetratafulvaleno)bis(μ_2 -oxalato)tetrakis(oxalato)-dicrômio(III)-manganês(II) (Figura 2).

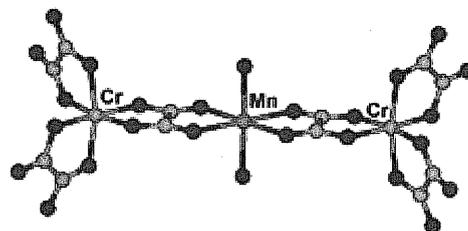


Figura 2. Um dos compostos de Crômio estudado como ligante do DNA.

A simulação realizada com o intuito de formar o complexo com o DNA foi planejada para o sulco menor, utilizando para isso a mesma timina usada para o redocking. Outros cálculos foram realizados, e observou-se que utilizando outros centros para os sítios de ligação, podem ser obtidos melhores scores. Quando o centro do sítio de ligação foi a citosina C9, embora o score obtido tenha sido menor, o número de repetições das orientações obtidas foi maior.

Conclusões

Embora o experimento *in silico* tenha sido planejado para o sulco menor, observou-se que percorrendo as bases do DNA escolhido, existe a possibilidade de uma boa acomodação do composto avaliado no sulco maior, mesmo para esse composto que tem uma forma estendida, diferente dos demais compostos estudados, que ocupam um volume maior no espaço tridimensional.

Agradecimentos

Secretaria da Educação do Estado de São Paulo, SEESP, Fundunesp, FAPESP

¹ Ferreira, A. D. Q. *Quim. Nova* **2002**, 25, 572-578.

² Vaidyanathan, V. G.; Weyhermuller, T.; Balachandran, U. N.; Subramanian, J. *J. Journal of Inorganic Biochemistry* **2005** 99 2248 -2255.

³ Protein Data Bank. <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>

⁴ G. Jones, P. Willett, R.C. Glen; *J. Mol. Biol.* **1995**, 245, 43-53

⁵ G. Jones, P. Willett, R.C. Glen, A.R. Leach, R. Taylor; *J. Mol. Biol.*, **1997**, 267, 727-748.

DOCKING DOS COMPOSTOS NIFURTIMOX® E ANÁLOGO EM ENZIMAS RELACIONADAS COM ENFERMIDADES DE CHAGAS E LEISHMANIOSE.

Jonathan Resende de Almeida¹(IC)*, Ignez Caracelli²(PQ)

jonathan.resendedealmeida@gmail.com

¹Licenciatura Plena em Ciências Biológicas - Depto. de Ciências Biológicas, Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru,

²BioMat, Departamento de Física, Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru - SP.

Palavras-chave: docking, nitrofuranos, glutathione reductase, tripanotona reductase, Chagas

Introdução

Os fármacos usados na fase aguda e na infecção congênita, tal como o Nifurtimox®, da Doença de Chagas apresentaram indesejáveis efeitos colaterais associados com sua alta toxicidade. Estes inconvenientes conduziram a uma série nova de análogos do Nifurtimox® com atividade contra o parasita¹. Estudando o método de ação de nitrofuranos no combate à Doença de Chagas, foi investigado através de realização de cálculos de docking e visualização do inibidor Nifurtimox® nas enzimas Glutathione Redutase humana (GRh) e Tripanotona Redutase de *Tripanossoma cruzi* (TR), ambas as enzimas homodiméricas, NADPH-dependentes e oxirredutases. Considerando as estruturas cristalográficas das enzimas TR e GRh, foram analisados dois sítios de ligação possíveis para o inibidor em cada uma delas, o sítio ativo (SA) e o sítio da interface (SI)^{2,3}. De acordo com as orientações obtidas dos cálculos de docking para os compostos Nifurtimox® (Nfx) e para o composto análogo do Nifurtimox® (Nf)¹, através das orientações mais favoráveis, foi possível prever se há ou não a formação dos complexos estudados e sugerir o modo de ligação dos inibidores Nfx (Figura 1A) e Nf (Figura 1B).

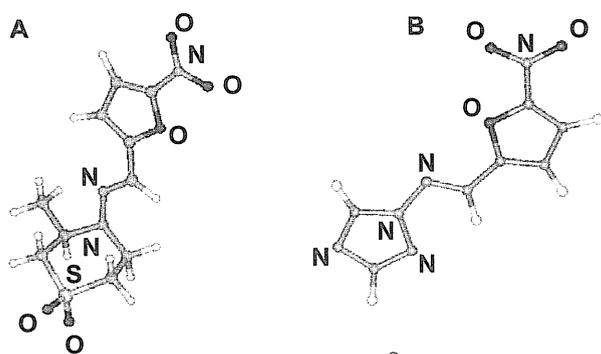


Figura 1. Inibidores. A) Nifurtimox® e B) Análogo Nf.

Resultados e Discussão

Os cálculos de docking no SI da GRh, resultaram em 39 orientações possíveis para o composto Nf. Cálculos feitos no SA da GRh resultaram em 20 orientações. Com o docking feito no SI da TR obteve-se 36 orientações e finalmente, os cálculos feitos no SA da TR resultaram em 11 orientações.

Todas essas orientações foram obtidas para o composto Nf. O primeiro passo foi o de separar os grupos possíveis de orientações e seu índice de repetição. Isso foi realizado a partir da visualização gráfica. Como interações relevantes, podemos destacar entre as várias interações observadas, as que ocorrem com resíduos de aminoácidos carregados, como a His75 (A), His75 (B) e His82(A). É importante destacar novamente que este ligante se orienta entre o par Phe78 (A) - Phe78 (B) (Figura 2), o que ajuda a estabilizar esta orientação do ligante.

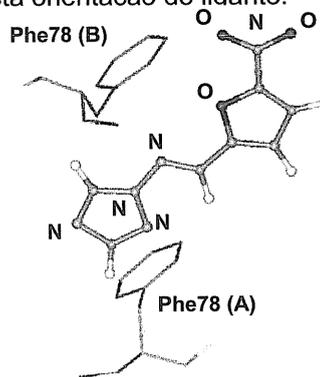


Figura 2. Orientação do composto Nf - 3 no sítio da interface da enzima Glutathione Redutase humana.

Conclusões

O complexo formado entre o composto Nf e o SI da GRh é o mais estável, devido às energias obtidas, ao número de repetições das orientações nesse sítio e às interações que este composto faz com a enzima humana, mostrando que, entre os dois compostos testados, este é o que se liga preferencialmente e essa ligação é no SI da enzima humana, o que não é desejável uma vez que se deseja um inibidor específico para TR.

Agradecimentos

UNESP – PIBIC/Reitoria, Fundunesp.

¹ Caracelli, I., Stamato, F.M.L.G., Mester, B., Paulino, M., Cerecetto, H. 1996. *Acta Crystallogr.*, C52, 1281 – 1282

² Paulino, M.; Iribarne, F.; Hansz, M.; Veja, M.; Seoane, G.; Cerecetto H.; Di Maio, R.; Caracelli, I.; Zukerman-Schpector, J.; Olea, C.; Stoppani, A., O., M.; Berriman, M.; Fairlamb, A., H.; Tapia, O. *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 2002, 584, 95-105.

³ Vega-Tejido, M.; Caracelli, I.; Zukerman-Schpector, J. *J. Mol. Graph. Model.* 2006, 24, 349-355.

RM1 PARAMETERS FOR SELENIUM AND TELLURIUM: PRELIMINARY RESULTS

Caroline A. C. Lima¹ (IC), Thiago F. S. Ferreira¹ (IC), Agrinaldo J. Nascimento¹ (PG), Gerd B. Rocha² (PQ), Ricardo O. Freire¹ (PG), Alfredo M. Simas^{*1} (PQ). simas@ufpe.br

¹Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50.670-901, Recife, Pernambuco, Brazil.

²Departamento de Química, UFPB, 58.059-970, João Pessoa, Paraíba, Brazil

Keywords: RM1, AM1, PM3, Selenium, Tellurium, Semiempirical

Introduction

The need for quantum chemical studies of supramolecular systems, enzymes, nanostructures, polymers, etc, provoked a reawakening of interest in semiempirical electronic structure methods. Indeed, it is nowadays possible to treat systems with hundreds of thousands of atoms with linear scaling semiempirical codes such as LocalSCF.

Recently, our research group advanced a new semiempirical molecular orbital model: RM1, or Recife Model 1[†]. RM1 was introduced with the intent of significantly increasing the accuracy of the earlier AM1 and PM3 methods. RM1 also corrected a known error in nitrogen charges present in PM3, albeit retaining their analytical form. Thus, RM1 can be easily implemented in any software which already carries AM1, by simply replacing the parameters with the new ones. RM1 is slowly gaining acceptance, and is already available as a new feature in various molecular modeling softwares, such as MOPAC 2007, Spartan '06, and Hyperchem 8.

In this work, we extend RM1 to compounds containing selenium and tellurium. Selenium is an essential component of various enzymes, such as glutathione peroxidase, and is necessary for the functioning of most cells. Tellurium is chemically related to selenium and is frequently used as a semiconductor.

Results and Discussion

The parameterizations for Se and Te were carried out independently for each. For Se, we used a preliminary parameterization set of 99 molecules, and for Te, one of 150 molecules - not all properties are available for every molecule. Molecules in both sets could also contain H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br,

Conclusions

Results indicate that, whereas for tellurium compounds a large improvement was obtained for the prediction of ionization potentials, the preliminary RM1[†] parameterization for selenium is overall more accurate than the AM1 and PM3 ones.

and I only. One preliminary set of parameters, named

RM1[†] was then obtained for Se, and another one for Te. As a measure of accuracy, we used the unsigned mean error between the experimental and calculated properties. The accuracies of each set are shown in Tables 1 and 2, where N is the number of experimental values available in each case.

Table 1: Average errors of properties for various models for molecules with selenium.

Properties	N	AM1	PM3	RM1 [†]
$\Delta_f H^\circ_{(\text{gas})}$ (kcal.mol ⁻¹)	22	39.87	53.86	16.73
Dipole moment (D)	8	0.66	0.73	0.60
I.P. (eV)	8	1.30	0.49	0.47
Bond length (Å)	151	0.069	0.064	0.057
Angles (degrees)	202	3.84	6.99	3.47

Table 2: Average errors of properties for various models for molecules with tellurium.

Properties	N	AM1	PM3	RM1 [†]
$\Delta_f H^\circ_{(\text{gas})}$ (kcal.mol ⁻¹)	46	24.11	47.86	22.62
Dipole moment (D)	9	1.54	2.44	2.18
I.P. (eV)	8	1.17	0.67	0.26
Bond length (Å)	171	0.117	0.141	0.154
Angles (degrees)	203	5.28	8.31	5.78

[†]Preliminary parameterization results.

Acknowledgements

The authors acknowledge grants from the Instituto do Milênio de Materiais Complexos, CNPq, and CAPES.

[†] Rocha, G. B.; Freire, R. O.; Simas, A. M., and Stewart, J. J. P. *J. Comp. Chem.* **2006**, *27*, 1101.

THEORETICAL STUDY OF ASCORBIC ACID INTERACTING WITH C₆₀ AND C₆₁(COOH)₂ MOLECULES

Ivana Zanella^{1*} (PQ) Vólia Lemos¹ (PQ), and Josué Mendes Filho¹ (PQ)

¹ Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Caixa Postal 6030, Campus do Pici, 60455-970 Fortaleza, CE, Brazil

Palavras Chave: fullerene, ascorbic acid, *ab initio*, adsorption

Introdução

The emerging field of nano-biomedical and nano-biotechnology is booming due to the potential applications of nanoparticles, including drug delivery, enzyme immobilization and DNA transfection.¹ Particles below 50 nm are able of translocation into cells relatively easily and to interact with channels, enzymes, and other cellular proteins. Fullerene-based compounds were tested for biological activity, including antiviral, antioxidant, and chemostatic activities.² A drawback found in fullerene applications was C₆₀ being highly hydrophobic. However, changing the surface features this property can be substantially changed, as observed in the organic functionalization of C₆₀ by covalent attachments of hydrophilic addends.^{3,4} One such C₆₀ derivative, C₆₁(COOH)₂ was demonstrated to cross the external cellular membrane and localize, preferentially, to the mitochondria.⁵ This makes the compound the ideal biological media for drug delivery through skin. The question arises as if ascorbic acid (vitamin C), a powerful antioxidant, would bind to it.

Resultados e Discussão

One way to elucidate this question is using quantum mechanics calculations to estimate the binding energy of this radical in function of its position. First principle density functional theory has been employed to investigate electronic and structural properties of the radicals -(COOH)₂ interacting with C₆₀ molecule and the interacting of C₆₁(COOH)₂ molecule with ascorbic acid. We used the Siesta code, which performed full self consistent calculations solving the Kohn Sham equations. All geometry optimizations were performed without any symmetry constraints, and all atoms in the fullerene were allowed to relax, as well as the atoms in COOH groups and ascorbic acid. The binding energies were calculated by basis sets superposition error (BSSE) corrected by the counterpoise method.

The Figure 1 shows the minimal energy structure of the C₆₁(COOH)₂ system. Research on the binding of foreign groups and induced modifications in its electronic properties is fundamental for further developments. Therefore,

we also analyze the electronic properties of each of these systems.

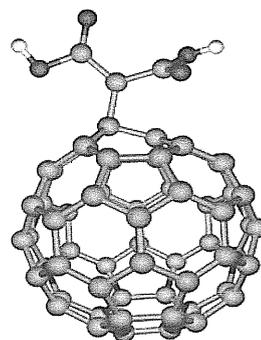


Figura 1 . Relaxed structure for the C₆₁(COOH)₂ molecule

Conclusões

We have investigated, by using total energy *ab initio* calculations, the interacting of the C₆₁(COOH)₂ molecule interacting with ascorbic acid

Our results show that the interaction of the C₆₁(COOH)₂ molecule with ascorbic acid is shown to occur in a physisorption regime with binding energy around 0.2 eV.

Although our results suggest a weak interaction among C₆₁(COOH)₂ molecule and ascorbic acid, the system could be a promising model for drug delivery

Agradecimentos

We thank CENAPAD--SP for computational facilities, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico and Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Grant 350220/2006-9) for financial support.

¹ Martin, C. R. and Kohli, P. *Nat. Rev.* **2003**, 2, 29.

² Chen, B. X.; Wilson, R. S.; Das, M.; Coughlin D.J.; and Erlanger, B.F. *Immunology* **1998**, 95, 10809.

³ Brettreich, M.; and Hirsch, A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 2731.

⁴ Kurz, A.H.; Halliwell, C.M.; Davis, J.J.; Hill, A.O.; and Canters, G.W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 433.

⁵ Foley, S.; Crowley, C.; Smaih, M.; Bonfils, C.; Erlanger, B.F.; Seta, P.; and Larroque, C. *Biochem. Biophys. Research Commun.* **2002**, 294, 116.

* ivanazanella@gmail.com

DOCKING DE INIBIDORES DERIVADOS DE BENZOFUROXANOS NAS ENZIMAS TRIPANOTIONA REDUTASE DE *T. CRUZI* E GLUTATIONA REDUTASE HUMANA.

Paulo Roberto Gabbai Armelin¹ * (IC), Ignez Caracelli² (PQ).

* armelin@fc.unesp.br

¹Licenciatura Plena em Ciências Biológicas – Depto de Ciências Biológicas, Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru-SP.

²BioMat -Departamento de Física, Faculdade de Ciências, UNESP, Bauru-SP.

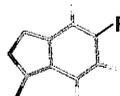
Palavras Chave: glutaciona redutase, tripanotiona redutase, benzofuroxanos, docking

Introdução

A doença de Chagas, causada pelo protozoário *Trypanosoma cruzi*, representa um sério problema de saúde pública, pois não há métodos eficazes de imunoprofilaxia. Neste trabalho, as enzimas Glutaciona redutase humana (GRh) e a Tripanotiona redutase (TR) do *T. cruzi* foram utilizadas como alvo para os inibidores da família dos benzofuroxanos. Foram analisados nove compostos e os dois mais ativos estão na Tabela 1.

Tabela 1 Inibidores da família dos benzofuroxanos

Composto	-R
(A)	-NO ₂
(B)	-CH=NOH



O objetivo deste trabalho é o de estudar o comportamento destes ligantes nos sítios ativo (SA) e interface (SI) da GRh e TR do *T. cruzi*, para o design computacional de compostos anti-tripanosômicos e baseou-se em cálculos de docking e análises das interações proteína-ligante.

Resultados e Discussão

Para os cálculos de docking no SA e SI da enzima humana foram utilizadas as proteínas 1gre e 1xan no PDB^[1] e para a TR, considerou-se a proteína 1nda. Hidrogênios foram adicionados para os cálculos, as histidinas foram consideradas protonadas no átomo ND1; os resíduos de cisteínas dos SA das moléculas estudadas foram considerados no estado oxidado. A simulação de docking foi feita utilizando o programa DOCK 3.5^[2,3]. No sítio ativo, foram considerados resíduos em um raio de 13 Å ao redor de C58-C63 para GRh e ao redor de C52-C57 para a TR. Para o sítio da interface, na GR foram considerados resíduos em um raio de 10 Å ao redor de H75-H82 e para a TR, resíduos em um raio de 12 Å ao redor da H72.^[4]

O composto (A) forma o melhor complexo no sítio ativo da GRh. Este ligante apresentou um índice de repetição (IR) (porcentagem de orientações do ligante dentro do sítio analisado) de 77,4% e

interação com a Arg347. No sítio da interface da GRh, os complexos formados com os compostos benzofuroxanos (A) e (B) mostraram-se mais promissores como inibidores da enzima humana, sendo que o complexo (B)-SI-GRh-(B) apresentou uma energia total igual a -27,2 kcal/mol. Os dois ligantes se orientam entre o "sanduíche" formado pelo par Phe78 e Phe78'.

Para o sítio ativo da TR, o melhor complexo obtido foi com o benzofuroxano (B) que realiza várias interações com o Glu18 e com a Cys52 catalítica. No entanto, os complexos formados entre os compostos e o TR-SA não se mostram favoráveis. Os compostos (A) e (B) formam complexos no sítio da interface da TR, sendo que o ligante (B) mostrou-se mais favorável apresentando uma energia total igual a -19,6 kcal/mol, IR de 66,7% e interações com o Asp431(Figura 1).

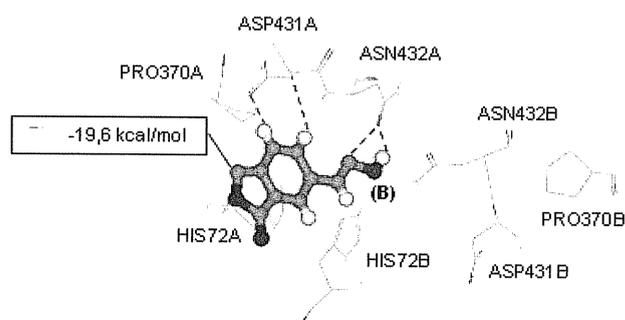


Figura 1. Composto (B) no TR-SI. Estão representados alguns aminoácidos e interações que compõem tal sítio e a energia total.

Conclusões

Todos os benzofuroxanos estudados se ligam melhor à GRh do que a TR. Os compostos (A) e (B) foram os que melhor se ligaram, tanto no SA e SI da GRh quanto no sítio da interface da TR. Os complexos GRh-SI-(A) e GRh-SI-(B) são os mais estáveis e tais compostos se ligam preferencialmente à enzima humana.

Agradecimentos

UNESP-PIBIC/Reitoria, Fundunesp.

¹ Protein Data Bank <http://www.rcsb.org>

² Kuntz, I. D.; Blaney, J. M.; Oatlay, S. J.; Landridge, R.; Ferrin, T. E. *J. Mol. Biol.* **1982**, 161, 269-288

³ Shoichet, B., K. & Kuntz, I., D. *J. Mol. Biol.* **1991**, 221, 327- 346.

⁴ Vega-Tejido, M.; Caracelli, I.; Zukerman-Schpector, J. *J. Mol. Graph. Model.* **2006**, 24, 349-355.

ALGORITMO GENÉTICO PARA ENCONTRAR MÚLTIPLAS CONFORMAÇÕES DE PROTEÍNAS POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS: ESTUDO EM POLI-ALANINAS

Fábio Lima Custódio* (PG)¹, Hélio J.C. Barbosa (PQ)¹, Laurent E. Dardenne (PQ)¹

¹Laboratório Nacional de Computação Científica, Av. Getúlio Vargas, 333, 25651-070, Petrópolis, RJ, Brasil.

*flc@lncc.br

Palavras Chave: AG, *ab initio*, estrutura, proteína

Introdução

O desenvolvimento de algoritmos capazes de determinar a estrutura de proteínas por primeiros princípios, um dos problemas mais desafiadores da ciência moderna, é de grande importância no desenvolvimento de projetos associados à engenharia de proteínas e na exploração de informações geradas por projetos genomas. A dificuldade em se tratar o problema de predição *ab initio* de estrutura de proteínas, de forma computacionalmente viável, leva à introdução de simplificações para reduzir tanto o número de graus de liberdade do sistema quanto à complexidade e custo computacional da função energia. Na prática, as simplificações introduzidas na função de energia não garantem que a estrutura nativa de uma proteína corresponda ao mínimo global da hipersuperfície investigada.

Neste trabalho, foi desenvolvido um algoritmo para predição de estrutura de proteínas por primeiros princípios cuja função de aptidão é o campo de forças clássico GROMOS96¹. O objetivo foi desenvolver um algoritmo genético (AG) capaz de encontrar múltiplas conformações de baixa energia. Uma estratégia de substituição parental baseada em *crowding* foi utilizada no AG com o objetivo de manter diversidade útil na população e, ao mesmo tempo, encontrar múltiplas conformações ótimas em uma execução. Para testar o desempenho do AG utilizamos um conjunto modelo para testes composto de poli-alaninas.

Resultados e Discussão

O desempenho do AG foi avaliado em duas abordagens distintas para o valor da permissividade dielétrica utilizada no potencial de Coulomb. Na primeira foi utilizado um valor constante igual a dois, dessa forma modelando os efeitos de um solvente apolar. Nessa configuração a estrutura de menor energia (mínimo global) para as poli-alaninas, com os terminais neutralizados, é uma estrutura em alfa-hélice (Figura 1, A). Nessa abordagem o AG foi capaz de encontrar a estrutura nativa, isto é, a estrutura em alfa-hélice com uma taxa de sucesso de 100% (em 50 rodadas), utilizando 500.000 avaliações de energia. Na segunda foi utilizada uma função dielétrica sigmoideal dependente da

distância². Nessa abordagem a estrutura de menor energia, com os terminais carregados, é uma estrutura compacta (Figura 1, B). Esse foi um teste excelente para avaliar a capacidade do AG em encontrar mais de uma estrutura ótima, quando a estrutura nativa não corresponde ao mínimo global de energia. Em todas as execuções, a população final continha: (i) estruturas similares à compacta (RMSD < 2,0 Å, Figura 1, B); (ii) estruturas em alfa-hélice com ~9 Kcal/mol de energia a mais do que a estrutura compacta.

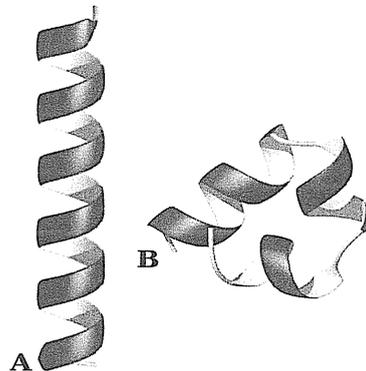


Figura 1. Estruturas encontradas para 23-ALA.

Conclusões

Os resultados obtidos mostram que as estratégias de otimização envolvendo a busca por múltiplos mínimos possuem duas grandes vantagens. A primeira delas está em uma investigação mais efetiva de uma hipersuperfície complexa aumentando a probabilidade de se encontrar soluções ótimas (de mais baixa energia); a segunda delas está no aumento na probabilidade de se obter estruturas próximas daquelas determinadas experimentalmente mesmo quando estas não são o mínimo global da hipersuperfície de energia investigada.

Agradecimentos

O trabalho recebeu apoio financeiro do CNPq e da FAPERJ. Contratos de auxílio: E26/171.199/2003, E26/171.401/01, E26/170.648/2004.

¹ van Gunsteren, W., et al. Hochschulverlag an der ETH 1996.

² Arora, N., Jayaram, B. *J. Comp. Chem.* 1997, 18(9), 1245

ESTUDO CONFORMACIONAL DE LIGANTES AOS RECEPTORES CEREBRAIS DE SEROTONINA (5- HT2C).

Felipe T. D. de Lima (IC)*, Fabiana G. O. Almeida (IC), Madson S. do Nascimento(PG), Patrícia G. B. H. van Rij (IC), Elizabete Rocha Mendes Bezerra (IC), Jamal S. Chaar (PQ), Kelson M. T. Oliveira (PQ), Moacyr C. Júnior (PQ), Saulo L. da Silva (PQ).

*ftd_lima@hotmail.com

Departamento de Química, ICE, Universidade Federal do Amazonas (UFAM), Manaus, AM., Brasil.

Palavras Chave: Serotonina, compostos agonistas, compostos antagonistas, DFT

Introdução

Os receptores cerebrais de serotonina (5-HT_{2C}) estão envolvidos em diversos processos fisiológicos como o controle da ansiedade, depressão, alteração no apetite e outros. O entendimento das interações moleculares dos compostos agonistas (YM348) e antagonista (SB242084) com os receptores 5-HT_{2C} irão fornecer novos conhecimentos para ajudar no desenvolvimento de novos compostos com melhores, e mais específicas, interações para uma ação farmacológica mais efetiva.

Resultados e Discussão

As estruturas de ambos compostos foram inicialmente modeladas pelo método de mecânica molecular MM+. As estruturas finais usadas nas análises eletrônicas, moleculares e energéticas foram otimizadas através da Teoria de Densidade Funcional (DFT) com a base funcional B3LYP implementada no pacote Gaussian 98 usando o grupo de bases 6-311G* até um gradiente de energia de 0,001 kcal/mol. Foram analisadas as seguintes propriedades (descriptor): Energias de HOMO e LUMO, Eletonegatividade de Mullikan, Energias Total e Eletrônica, Polarizabilidade, Refratividade, Momento de Dipolo, Log P, Área e Volume. Os resultados são mostrados na tabela abaixo:

PROPRIEDADES	YM348	SB242084
Energia Total (eV)	-416480.59	-897511.81
Energia Eletrônica (eV)	-1123814.38	-2302992.25
HOMO (eV)	-8.9993	-8.3668
LUMO (eV)	-0.2787	-0.4858
Eletroneg. Mullikan (eV)	4.3603	3.9405
Momento de Dipolo (D)	2.32	3.53
Refratividade (Å ³)	74.10	107.62
Polarizabilidade (Å ³)	27.65	42.09
Log P	1.16	4.85
Área Molecular (Å ²)	549.44	749.39
Volume Molecular (Å ³)	919.22	1316.03

Tabela 1. Valores das propriedades calculadas para o YM348 e SB242084.

A análise das estruturas mostrou que os dois compostos têm regiões planares que podem ocupar o mesmo espaço no receptor (RMS 0,7977 Å). O composto SB242084 tem: 1) menor energia total e eletrônica; 2) bom caráter eletrodoador; 3) maiores valores de refratividade, polarizabilidade, momento de dipolo e de Log P.

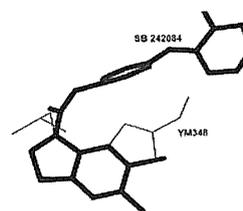


Figura 1. Sobreposição das moléculas YM348 e SB242084.

Conclusões

A compreensão das propriedades das espécies envolvidas serve para elucidar os mecanismos reacionais mais prováveis para a reação de síntese do corismato. A abordagem químico-quântica é uma poderosa ferramenta de auxílio à química medicinal e permite prevê com acuracidade já reconhecidas reações e sistemas ainda não conhecidos plenamente.

Agradecimentos

FAPEAM / CAPES.

¹ Curtis, M. D.; Shiu, K.; Butler, W. M. e Huffmann, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3335.

² Curtis, M. D.; Shiu, K.; Butler, W. M. e Huffmann, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3335.

RESOLUÇÃO DE ESTRUTURAS DE PROTEÍNAS UTILIZANDO-SE DADOS DE RMN A PARTIR DE UM ALGORITMO GENÉTICO DE MÚLTIPLOS MÍNIMOS

Marx Gomes Van der Linden^{1*} (PG), Fábio Lima Custódio¹ (PG), Helio José Correa Barbosa¹ (PQ), Laurent Emmanuel Dardenne¹ (PQ)

¹ Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC)

* marxgomes@lncc.br

Palavras Chave: NMR, Enovelamento de Proteínas

Introdução

A espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é, ao lado da cristalografia por difração de Raios-X, uma das principais técnicas experimentais capazes de permitir a elucidação da estrutura de proteínas em resolução atômica.

Duas categorias principais de informações estruturais são obtidas a partir de experimentos de RMN para resolução de estruturas protéicas¹:

(1) Restrições de distância entre pares de átomos, obtidas através do experimento NOESY (*Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*).

(2) Restrições de variação de ângulos diedrais, tipicamente referentes aos ângulos ϕ e χ^2 , medidas a partir da constante de acoplamento 3J entre núcleos ligados entre si por até 3 ligações covalentes.

As restrições obtidas por experimentos de RMN não são suficientes para, isoladamente, determinar a posição de todos os átomos em uma proteína; é necessário também o conhecimento de características estruturais (e.g., comprimento e ângulos das ligações, quiralidades, grupos planares e informações sobre repulsão estérica) e da seqüência de aminoácidos¹.

A resolução de estruturas protéicas por RMN é geralmente descrita como um problema de minimização de um conjunto de equações provenientes de um campo de força empírico, sob a atuação das restrições derivadas de dados experimentais de RMN. Os programas atualmente mais utilizados para esse fim implementam alguma variação do método de Dinâmica Molecular. Neste trabalho, foi desenvolvido um algoritmo genético para predição de estruturas de proteínas utilizando-se dados oriundos de experimentos de RMN. Este desenvolvimento baseou-se em um algoritmo genético de múltiplos mínimos com uma abordagem *ab initio* para predição de estruturas de proteínas.

Resultados e Discussão

O algoritmo genético utiliza o campo de força GROMOS² e é do tipo *steady state*, com adaptação da probabilidade dos operadores a cada iteração. Cada novo indivíduo gerado substitui aquele que lhe é mais parecido na população existente, de acordo com o

critério do desvio quadrático médio da posição de seus resíduos hidrofóbicos, ou, na versão adaptada ao uso com dados de RMN, com o critério do melhor subconjunto de restrições atendidas. Desse modo, múltiplas soluções de baixa energia podem ser encontradas em apenas uma rodada.

As restrições de ângulos diedrais são implementadas através do uso de operadores inteligentes que só geram indivíduos dentro do espaço permitido pelas restrições; as restrições de distância são implementadas em um termo de penalidade proporcional à média das violações, o qual é adicionado aos termos do campo de força.

Em testes realizados com pequenos peptídeos, o algoritmo foi capaz de encontrar estruturas com RMSD de até 1,51Å em relação às encontradas utilizando-se outros métodos conhecidos e depositadas no Protein Data Bank.

Conclusões

A abordagem de se incorporarem restrições de RMN ao algoritmo *ab initio* diferencia-se das demais por possibilitar que se utilize um número muito maior de informações empíricas estruturais para auxiliar a busca da estrutura nativa. Nas etapas iniciais de um experimento de RMN, o uso de um algoritmo como o apresentado, pode, com o uso de poucas restrições experimentais, auxiliar e acelerar o próprio processo experimental de obtenção das restrições.

Um algoritmo com essas características também pode se mostrar superior às abordagens tradicionais em situações em que as restrições experimentais são oriundas não de uma conformação estrutural específica, mas de uma média temporal de duas ou mais conformações protéicas intercambiáveis.

Agradecimentos

O trabalho recebeu apoio financeiro do CNPq e da FAPERJ. Contratos de auxílio: E26/171.199/2003, E26/171.401/01, E26/170.648/2004.

¹ Eugene P. Lambert, Joseph B.; Mazzola. 2003 Pearson Professional

² W.R.P. Scott et al. *Journal of Physical Chemistry* 1999, 103(19):3596-3607.

ASPECTOS ESTRUTURAIS DE OLIGONUCLEOTÍDEOS: APLICAÇÃO DE METODOLOGIAS TEÓRICAS

Bruna Luana Marcial^{1*} (IC), Juliana Fedoce Lopes² (PG), Wagner B. De Almeida² (PQ), Hélio F. Dos Santos¹ (PQ)

*blmarcial@yahoo.com.br

¹Núcleo de Estudo em Química Computacional – NEQC, Departamento de Química – ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG, 36036-330.

²Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular - LQC-MM, Departamento de Química – ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 31270-901

Palavras Chave: DNA, ONIOM,

Introdução

A descoberta da estrutura do DNA nos anos cinquenta foi um divisor de águas na história da ciência. Marcando o surgimento e posterior desenvolvimento da chamada biologia molecular, possibilitou um entendimento de inúmeros processos biológicos no nível molecular. A molécula de DNA possui a capacidade de duplicação (“hereditariedade”) e de transcrição (“síntese protéica”), sendo por isso chamada de “molécula da vida”. É também alvo de diversos fármacos com ação biológica como antitumorais, em que o modo de ação está diretamente relacionado à coordenação com o DNA, tornando relevante o estudo da sua estrutura. Entretanto, trata-se de uma macromolécula estruturalmente complexa¹, o que limita a aplicação de métodos teóricos no estudo da mesma. Neste trabalho propomos uma investigação estrutural de oligonucleotídeos aplicando diferentes métodos teóricos, objetivando estabelecer uma metodologia que descreva bem a estrutura e que seja viável computacionalmente.

Resultados e Discussão

Cálculos de otimização de geometria usando diferentes níveis de teoria foram realizados nos níveis de mecânica molecular (UFF), semi-empírico (PM3MM), Hartree-Fock (HF/LANL2MB, HF/LANL2DZ) e híbrido QM:MM ONIOM (HF/LANL2DZ: UFF, B3LYP/LANL2DZ:UFF). Uma seqüência nucleotídica variando de dois a doze pares de bases nitrogenadas foi considerada, sendo a geometria obtida no estado sólido (PDB 330D)² utilizada como referência. (Figura 1),

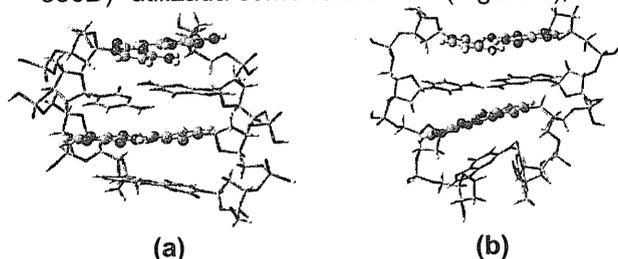


Figura 1. DNA(5'-D(CP*CP*GP*G)-3'): (a) estrutura de raios-X²; (b) estrutura otimizada (HF/LANL2DZ:UFF). (Ball and stick é *high layer* e stick é *low layer*).

As moléculas de água foram eliminadas da estrutura e prótons adicionados aos grupos fosfatos para neutralizar o sistema. A Tabela 1 apresenta as distâncias interatômicas entre os átomos envolvidos em ligações de hidrogênio nos pares de base da seqüência (5'-D(CP*CP*GP*G)-3') (Figura 1). Valores para as estruturas de raios-X e otimizada no nível ONIOM(HF/LANL2DZ:UFF) são apresentados. Essas interações são muito importantes para a estabilização da dupla hélice, e são melhores descritas quando tratadas em um nível alto de teoria (H ou *high layer*) e distorcidas no nível baixo (L ou *low layer*).

Tabela 1. Distâncias de ligações de hidrogênio (em Å) entre bases opostas.

Pares de bases		Raios-X	ONIOM	layer
	HNH...O6	2,43	1,89	
C...G	N...H	2,23	1,95	H
	O...HNH	2,06	1,82	
	HNH...O6	2,05	2,59	
C...G	N...H	2,04	2,84	L
	O...HNH	1,81	3,42	
	O6...HNH	1,70	1,79	
G...C	H...N	1,69	1,93	H
	HNH...O	1,59	1,84	
	O6...HNH	2,12	-	
G...C	H...N	2,28	-	L
	HNH...O	2,42	-	

Conclusões

Os resultados obtidos até momento sugerem a eficácia da metodologia híbrida ONIOM para tratar macromoléculas, sendo que os melhores resultados em termos de estrutura e tempo computacional são para os cálculos ONIOM alternando as camadas *high layer* e *low layer*. No entanto estão sendo realizados testes usando outros níveis de teoria, para uma avaliação mais refinada da metodologia, que pode representar uma alternativa para cálculos com sistemas que envolvam DNA.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES, FINEP

¹Xiang-Jun Lu and Wilma K. Olson, *Nucleic Acids Research*, 2003, 31, 17

²Timsit. Y. ; Vilbois. E. ; Moras, *Nature* 1991, 354,167

ESTUDO TEÓRICO DO AGLOMERADO Si_3 Luiz R. Marim¹ (PQ)*, Valéria O. Kiohara¹ (PG), Francisco B. C. Machado¹ (PQ). marim@ita.br¹ – Departamento de Química – Instituto Tecnológico de Aeronáutica.Palavras Chave: DFT, *ab-initio*, silício, otimização, aglomerados

Introdução

Nos últimos anos, um grande esforço foi dedicado à investigação e caracterização estrutural de aglomerados de silício^{1,2,3}. A redução do tamanho de um semiconductor para a escala de nanômetros, pode alterar suas propriedades físicas e químicas de maneira importante. Além disso, a redução do tamanho para essa escala, causa um dramático aumento da razão entre a área e o volume. Nesse trabalho o aglomerado de Si_3 foi estudado utilizando-se diversos métodos DFT (B3LYP, BPW81, BP86) assim como métodos *ab initio* (MP2, CCSD(T), CASSCF, MRCI), combinados a vários conjuntos de bases (6-31G*, cc-pVDT, cc-pVnZ; n=2,3,4 e cc-pCVTZ).

Resultados e Discussão

A estrutura do estado fundamental do Si_3 foi recentemente confirmada, em estudo experimental, apresentando um estado eletrônico 1A_1 singlete⁴. A geometria se aproxima de uma triângulo isósceles com lados 2,177(1) e 2,743(2) Å e ângulo de 78,10(3) graus⁴. No entanto, cálculos teóricos mostram que existe um estado tripleto 3B_2 com energia muito próxima da do estado singlete. A Figura 1 apresenta a estrutura do estado singlete encontrado experimentalmente⁴.

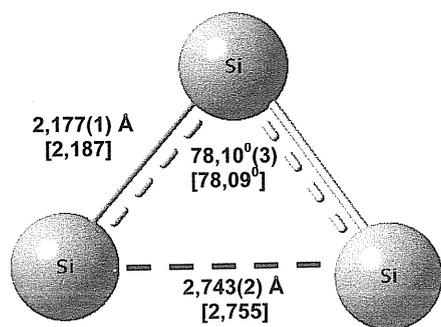


Figura 1. Estrutura experimental do Si_3 . Molécula com simetria C_{2v} . Incertezas estimadas estão em parênteses. Os valores expressos entre colchetes representam nossos cálculos com o método CCSD(T) e base cc-pVQZ.

Nesse trabalho foram realizados cálculos de estrutura eletrônica utilizando-se diversos métodos DFT e *ab initio* acoplados a vários conjuntos de bases. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos quando da utilização do

conjunto cc-pVQZ. Nota-se que com a utilização de métodos baseados no funcional da densidade, o estado encontrado como sendo do estado fundamental corresponde ao tripleto para todos os conjuntos de bases estudadas. No entanto, como afirmado, o estado fundamental do Si_3 é singlete. Os resultados obtidos utilizando os vários métodos *ab initio* levam ao estado singlete em concordância com os resultados experimentais. No entanto, quando utiliza-se a base *split-valence* (6-31G*), os métodos de uma referência (MP2 e CCSD(T)) também levam ao estado tripleto. Os parâmetros geométrico estão em excelente concordância com o resultado experimental recente⁴, como mostrado na Figura 1 para o caso CCSD(T)/cc-pVQZ.

Tabela 1. As energias estão apresentadas em u.a. As energias em negrito representam o estado fundamental para cada método. Esses resultados foram obtidos utilizando-se o conjunto de bases cc-pVQZ.

Si_3	Singlete	Tripleto
B3LYP	-868,4539452	-868,4562398
BPW91	-868,4270365	-868,4310214
BP86	-868,4901323	-868,4929134
HF	-866,7017055	-866,7183694
CCSD(T)	-867,0809459	-867,0804202
MP2	-867,0329010	-867,0305896
CASSCF	-866,8354665	-866,8281294
MRCI	-867,0527952	-867,0498936

Conclusões

Utilizando métodos *ab initio* altamente correlacionados, tanto aqueles com uma única referência (CCSD(T)) e multireferência (CASSCF/MRCI) e contribuição da correlação carroço-valência e conjuntos de bases estendidos mostrou-se que o estado fundamental é 1A_1 e os parâmetros geométricos estão em excelente concordância com as evidências experimentais recentes⁴.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do CNPq e FAPESP.

¹ Lu, Z.L.; Wang, C.Z. e Ho, K.M. Phys. Rev. B **2000**, 61, 2329.

² Marim, L.R.; Lemes, M. R. e Dal Pino, A., Phys. Rev. A. **2003**, 67, 33203

³ Lemes, M.R.; Marim, L.R. e Dal Pino, A. Phys. Rev. A **2002**, 66, 23203.

⁴ McCarthy, M.C. e Thaddeus, P. Phys. Rev. Lett. **2003**, 90, 213003.

MOLECULAR PROPERTIES CALCULATION USING THE Q-INTEGRALS METHOD IN THE HARTREE-FOCK APPROACH

Heibbe C. B. de Oliveira^{1, 2*} (PG), Cristiano de S. Esteves¹ (PG), Ricardo Gargano³ (PQ), Marcos A. C. Nascimento (PQ)⁴, Luiz A. C. Malbouisson⁵ (PQ), Kleber C. Mundim¹ (PQ). *heibbe@ueg.br.

¹ Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70919-970 Brasília (DF) Brazil.

² Unidade de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás, 75001-970, Anápolis (GO), Brazil.

³ Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70919-970 Brasília (DF) Brazil.

⁴ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21949-900, Rio de Janeiro (RJ), Brazil.

⁵ Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, 40210-340, Salvador (Ba), Brazil.

Palavras Chave: Hartree-Fock, spectroscopic constants, rovibrational spectra, CPU time.

Introduction

The goal of this work is to evaluate the applicability of an alternative approach¹ to solve two-electron integrals in ab initio quantum mechanics calculation, which is based on the q-Exponential function²⁻⁴. To validate this methodology it was employed the Hartree-Fock approach to determine the molecular properties of the H₂ system as following: i) to build up the potential energy curve and, ii) to evaluate the rovibrational spectra and spectroscopic constants using different basis sets. The obtained results are in a good agreement with those known in literature. The advantage of this procedure, when compared with the usual one, is that the CPU time for calculation of two-electron integrals is drastically reduced

Results and Discussion

We determined all rovibrational transitions obtained combining the 0, 1, 2, 3, 4 vibrational quantum numbers with the 0,1,2,3 rotational one using both the PEC and q-PEC and considering all basis sets (STO-3G, STO-6G, Slater and DZV basis sets). The maximum (minimum) difference among the PECs and q-PECs spectra ($\Delta E = E(CEP) - E(qCEP)$) considering the all rovibrational spectra described above were: $\Delta E_{(1-5,J=3)} = 6.316 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta E_{(1-2,J=0)} = 1.233 \text{ cm}^{-1}$) at STO-3G basis, $\Delta E_{(1-5,J=0)} = 0.786 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta E_{(1-2,J=3)} = 0.223 \text{ cm}^{-1}$) at STO-6G basis, $\Delta E_{(1-3,J=0)} = 0.311 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta E_{(1-5,J=2)} = 0.128 \text{ cm}^{-1}$) at Slater basis and $\Delta E_{(1-5,J=0)} = 1.212 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta E_{(1-3,J=3)} = 0.109 \text{ cm}^{-1}$) at DZV one. These results show that when more extensive is the basis used a better agreement between the conventional and q-integrals is obtained.

The differences found to PEC and q-PEC ω_e , using Dunham method, were 0.515 cm^{-1} at STO-3G basis, 1.334 cm^{-1} at STO-6G basis, 0.221 cm^{-1} at Slater basis, and 0.713 cm^{-1} at DZV one. To the $\omega_e X_e$ and α_e spectroscopic constant these deviation were 2.797 and 0.053 cm^{-1} at STO-3G basis, 0.112 and 0.000 cm^{-1} at STO-6G basis, 0.130 and 0.003 cm^{-1} at Slater basis, and 0.130 and 0.003 cm^{-1} at DZV

one. When we use the DVR method we obtained the following deviation for the ω_e , $\omega_e X_e$, $\omega_e Y_e$, α_e PECs and q-PECs spectroscopic constants: 2.321 , 0.74 , 0.132 , 0.018 cm^{-1} at STO-3G basis, 0.106 , 0.089 , 0.016 , 0.099 cm^{-1} at STO-6G basis, 0.432 , 0.116 , 0.008 , 0.003 cm^{-1} at Slater basis and 1.074 , 0.417 , 0.031 , 0.007 cm^{-1} at DZV basis.

Figure 1 shows a comparison of the STO-3G, STO-6G and DZV PECs with the q-PEC obtained using q-DZV integral. From this figure, one can see that both DZV and q-DZV PECs are the best basis set to describe the H₂ electronic energy.

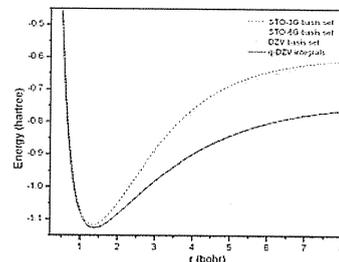


Figure 1 Comparison among STO-3G (dotted line), STO-6G (dashed line) and DZV (solid line) PECs and q-DZV (dash-dot line) q-PEC.

In this new approach the Slater and STO-nG two-electron integral calculation are equally performed where the CPU time is drastically reduced. All these calculation were performed using an ab initio computational code built by our group of research.

Conclusion

- In the q-Integral method the Slater-type atomic orbital as well as the contracted Gaussian function two-electron integral calculations are equally well performed, while the CPU time is drastically reduced.
- Deviations between the PECs and q-PECs rovibrational spectra decrease when high-quality basis set functions are used. The same behavior is also observed in the calculation of rovibrational spectroscopic constants.

Acknowledgements

This work has been supported by Brazilian Agency Foundations CNPq and CAPES through grants and the authors are grateful.

¹ Mundim, K.C.; *Physica A* **2005**, 350, 338.

² Tsallis, C.; *Química Nova* **1994**, 17, 468.

³ Tsallis, C.; *J. State Phys.* **1988**, 52, 479.

⁴ Borges, E. P.; *J. Phys. A* **1988**, 31, 5281.

CÁLCULO DAS PROPRIEDADES DINÂMICAS DA REAÇÃO $\text{Na}+\text{HF}$ VIA SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL AJUSTADA POR UMA Q-FUNÇÃO.

Cristiano de S. Esteves¹ (PG)*, Heibbe C. B. de Oliveira¹³ (PG), Luciano Ribeiro¹³ (PG), Ricardo Gargano² (PQ), Kleber C. Mundim¹ (PQ). csesteves@unb.br

¹Instituto de Química – UnB

²Instituto de Física - UnB

³UnuCET - UEG

Palavras Chave: Superfície de Energia Potencial, Função Exponencial Generalizada, Método Quase-clássico.

Introdução

O estudo teórico de processos colisionais reativos tem sido de grande interesse para os químicos teóricos e experimentais. Tal estudo tem início com a determinação de uma superfície de energia potencial (SEP) do sistema reativo. A SEP é uma função que cobre todo o espaço de configurações dos átomos.

Neste trabalho propomos uma forma analítica alternativa para o ajuste de uma SEP, baseada na metodologia MBE (do inglês *Many-Body Expansion*) e nas exponenciais generalizadas[1]. Aplicamos estas funções no ajuste da SEP do sistema reativo $\text{Na}+\text{HF}$. Através da comparação de um estudo topológico e de algumas propriedades dinâmicas obtidas pelas SEPs BO5[4], GSA[5] e qBO, foi possível verificar que a qualidade da nova SEP qBO é comparável às melhores SEPs disponíveis na literatura.

Resultados e Discussão

Para iniciar o estudo teórico do processo reativo $\text{Na}+\text{HF}$, via SEPs BO5, GSA e qBO, primeiramente fizemos um estudo das propriedades topológicas das mesmas. As curvas de contornos isoenergéticos para ambas as SEPs apresentam uma grande concordância. Esta mesma concordância pode ser observada na figura 1.

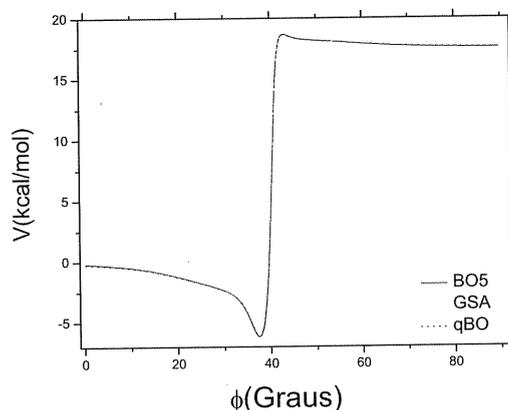


Figura 1: Caminhos de Mínima Energia para a reação $\text{Na}+\text{HF}$ calculados para as SEP's BO5, GSA, qBO; com o ângulo $\theta=77,2^\circ$.

Para $\theta=77,2^\circ$, temos que a barreira de potencial BO5 é mínima. O mesmo é observado para a SEP qBO. O ângulo, para o qual barreira é mínima, é igual a $\theta=78,06^\circ$ para a SEP GSA.

O estudo topológico é necessário, mas não suficiente para testar a qualidade de uma nova SEP. Desta forma, determinamos a seção de choque reativa do sistema $\text{Na}+\text{HF}$, via método das trajetórias, para as SEPs BO5 e qBO. Calculamos a seção de choque reativa, considerando o reagente HF nos estados vibracionais $v=1, 2, 3$ e 4 e variando a energia translacional de 1,12 a 28,12 kcal/mol, com passo de 9kcal/mol. O reagente HF foi fixado no estado rotacional $j=2$.

Os resultados obtidos mostram uma grande concordância entre as seções de choque das SEPs BO5 e qBO. Este revela que a nova SEP qBO possui a mesma qualidade da SEP *benchmark* da literatura BO5.

Conclusões

A SEP qBO mostrou muito eficiente no ajuste da SEP do sistema reativo $\text{Na}+\text{HF}$. O caminho de mínima energia da SEP qBO concordou muito bem com o obtido para a SEP BO5, o mesmo acontecendo para o cálculo da seção de choque reativa em função da energia de translação do reagente HF. Todos estes fatos indicam que a nova forma analítica, aqui apresentada, pode ser usada como mais uma ferramenta alternativa para ajustes de processos reativos.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo CNPq e pelo Instituto de Química da Unb.

¹ E. P. Borges, J. Phys. A **1998**, 31, 5281.

² C. Tsallis, J Stat. Phys. **1988**, 52, 479.

³ C. S. Esteves, H. C. B. de Oliveira, L. Ribeiro, R. Gargano, K. C. Mundim, Chem. Phys. Lett. **2007**, 427, 10.

⁴ A. Laganà, J. M. Alvarino, M. L. Hernandez, P. Palmieri, E. García, and T. Martinez. J. Chem. Phys. **1997**, 106, 10222.

⁵ A. F. A. Vilela, r. Gargano, P. R. P. Barreto. Int. J. Quantum Chem. **2005**, 103, 695

⁶ K. C. Mundim, C. Tsallis, Int. J. Quantum Chem. **1996**, 58, 373.

ESTUDO DE AGLOMERADOS DE B_nSi_m ($n + m = 2 - 4$)

Valéria O. Kiohara¹ (PG)*, Orlando Roberto Neto² (PQ), Luiz R. Marim¹ (PQ), Francisco B. C. Machado¹ (PQ). kiohara@ita.br

¹ – Departamento de Química – Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

² – Instituto de Estudos Avançados - Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial

Palavras Chave: boro, silício, otimização, aglomerados

Introdução

Os materiais compostos de silício e boro são de grande importância tecnológica devido ao seu uso na construção de dispositivos microeletrônicos semicondutores¹ como diodos e transistores, por exemplo. A deposição de vapor químico^{2,3} é um dos métodos utilizados para o processo de dopagem onde quantidades rigorosamente controladas de materiais selecionados (átomos de boro, por exemplo) são introduzidos para transformar a estrutura eletrônica do silício.

O estudo detalhado das propriedades físico-químicas destes compostos, desde o nível molecular pode fornecer informações importantes para a fabricação dos dispositivos semicondutores. Para entender melhor estes processos dados termodinâmicos e cinéticos dos aglomerados de silício e boro são de grande importância. A geometria do estado fundamental das moléculas B_nSi_m ($n + m = 2 - 4$) foram investigadas utilizando os métodos B3LYP e MP2 com o conjunto de bases cc-pVTZ desenvolvido por Dunning⁴.

Resultados e Discussão

Neste trabalho, investigou-se estruturas de aglomerados de B e Si, com até quatro átomos. Para cada tamanho ($n + m$), os cálculos de otimização de geometria foram iniciados utilizando as geometrias dos aglomerados de boro puro, encontrados na literatura^{5,6}. Análise vibracional foi realizada para garantir que o sistema encontrado correspondesse a um estado de mínimo. Para cada tamanho ($n + m$), cada átomo de boro não equivalente foi substituído por um átomo de silício e nova otimização foi realizada. Em seguida, dois átomos de boro foram substituídos por dois de silício, em todas as possíveis combinações. Esse procedimento é repetido até que um aglomerado de silício puro fosse obtido, conforme exemplificado na Figura 1, para o aglomerado $n+m=3$.

A otimização das geometrias foram realizadas utilizando os métodos B3LYP e MP2. Os resultados obtidos para os estados fundamentais foram muito próximos, com exceção do Si_3 , onde o método B3LYP apresenta o estado tripleto como sendo o do estado fundamental. Evidências experimentais mostram que o estado fundamental do Si_3 é singleto⁷.

Para o tamanho $n+m=3$ a estrutura de boro puro apresenta simetria D_{3h} com geometria semelhante a um triângulo equilátero de lado 1,544 ângstroms

(Figura 1a). Ao ser incluído o primeiro átomo de silício, essa simetria se altera para uma C_{2v} (Figura 1b) que será mantida até a obtenção do Si_3 (Figura 1d).

Para o tamanho $n+m=4$, o boro puro tem simetria D_{2h} , com a inclusão de um átomo de silício a simetria passa a ser C_{2v} . Com a entrada do segundo silício essa simetria é quebrada, e retorna a C_{2v} com a inclusão do terceiro átomo de silício. A geometria do Si_4 tem simetria D_{2h} .

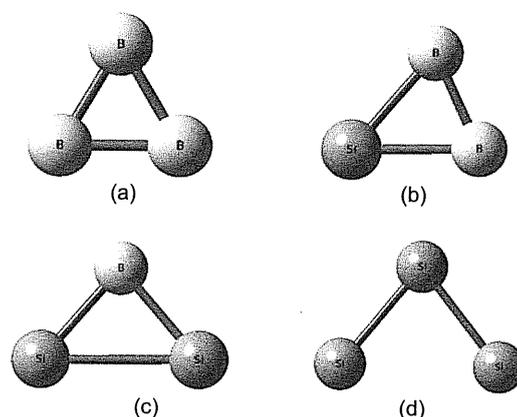


Figura 1. Aglomerados de B_nSi_m ($n + m = 3$). (a) geometria do B_3 com simetria D_{3h} ; (b) geometria do B_2Si com simetria C_{2v} ; (c) geometria do BSi_2 com simetria C_{2v} ; (d) geometria do Si_3 com simetria C_{2v} .

Conclusões

A geometria do estado fundamental das moléculas B_nSi_m ($n + m = 2 - 4$) foram investigadas utilizando os métodos B3LYP e MP2 e o conjunto de base cc-pVTZ com resultados semelhantes. Os resultados obtidos estão em concordância com outros resultados existentes para os aglomerados de silício e boro puros⁵⁻⁷. As frequências vibracionais calculadas mostram que os estados encontrados correspondem a mínimos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP.

¹ Carlsson, J. R. A.; Li, X. -H.; Gong, S. F. e Hentzell, H. T. G. *J. Appl. Phys.* **1993**, 74, 891.

² Mukaida, M.; Goto, T. e Hirai, T. *J. Mater. Sci.* **1992**, 27, 255

³ Dunning, T.H. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.

⁴ Koput, J.; e Peterson, K.A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 9595.

⁵ Viswanathan, R., Schmude, W. e Gingerich, K.A. *Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007

⁶ Davy, R.; Skoumbourdis, E. e Dinsmore, D. *Mol. Phys.* **2005**, 103, 611.

⁷ McCarthy, M.C. e Thaddeus, P. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 213003.

THE ZEEMAN EFFECT FOR THE HYDROGEN ATOM BY THE HAMILTON-JACOBI EQUATION

Fernando S. Vicente¹ (PG), Daniel L. Nascimento¹ (PQ), Davi F. Miranda² (PQ), Marco A. Amato¹ (PQ), Antonio L. A. Fonseca^{1*} (PQ)
alaf20@gmail.com

¹ *Institute of Physics*
University of Brasília P. O. Box 04455
70919-970, Brasília, DF
Brazil

² *NTNU - Institutt for Fysikk*
N-7491 Trondheim, Norway

Palavras Chave: *Hamilton-Jacobi equation, Zeeman effect, hydrogen atom, ground state*

Introdução

In spite of the progress brought by Quantum Mechanics, classical and semiclassical methods are still important in the study of the atoms and molecules. In special, the Hamilton-Jacobi equation (HJE) has been recently used to describe chemical reaction dynamics, band edge for periodic potential and bound state of wave functions.

In the last decade several methods have been developed in order to solve the Schrodinger's equation for atom in the presence of external fields. These methods generated a diverse variety of techniques, such as variational methods, perturbations, and also analytical approaches.

Along the lines of reference [1] we propose to extend the methods in the context of the Hamilton-Jacobi Equations.

Resultados e Discussão

In order study this problem in this framework, we make use of the solution of an algebraic [1,2] system of linear equations in conjunction to the solution of the differential HJE obtained in [3]. We explore the solutions in the presence of magnetic fields with different intensities and the results are very compelling for the study of such systems. In the proper limit we have obtained

the solutions of [1]. Also, these results are in good agreement with those found in the literature. We have also shown that the method works very well for the limit of weak and strong fields.

Conclusões

In this work we have obtained the exact solution of the Hamilton-Jacobi equation through eigenvalue equations for the Zeeman effect in the hydrogen atom.

Agradecimentos

FSV acknowledges CNPq for the scholarship, DLN acknowledges FUBRA and ALAF acknowledges CNPq for a research grant.

¹ *Silva Filho O. L. and Fonseca A. L. A., Phys. Rev A 1994 50, 4383.*

² *Silva Filho O. L., Vianna J. D. M., Fonseca A. L. A., Phys. Rev. A 1991 44, 4747.*

³ *Nascimento D. L., Fonseca A. L. A., Inter. J. Quant. Chem. 2006 106, 2779.*

DISSOCIAÇÃO DO H_2^+ POR MONTE CARLO QUÂNTICO COM MATRIZ DENSIDADEPaulo Henrique G. da Silva ¹(PG)*, José Roberto dos Santos Politi¹(PQ).

* phquim@hotmail.com

1-Laboratório de Química Computacional, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil.

Palavras Chave: Ab initio, Monte Carlo Quântico, Matriz densidade

Introdução

O método Monte Carlo (MC) é um método estocástico que utiliza uma seqüência randômica de eventos para calcular integrais numericamente. O MC utilizado em sistemas quânticos é conhecido como Monte Carlo Quântico (MCQ)¹.

O MCQ mais simples é o Monte Carlo Variacional (MCV), onde aplica-se o MC no princípio variacional,

$$E_0 \leq \frac{\int \psi^* H \psi dR}{\int \psi^* \psi dR} = E_{(\psi)} = \frac{\int \psi^* \psi E_L dR}{\int \psi^* \psi dR}$$

O termo E_L é a energia local de cada configuração. A energia total (E) é obtida como uma média aritmética da E_L :

$$E_{(R)} = \langle E_L \rangle_{\psi^2} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_L(R_i) \right)_{\psi^2}$$

No Monte Carlo de Difusão (MCD), a equação de Schrödinger dependente do tempo é empregada para calcular a energia do sistema.

$$-\frac{\partial \psi(x, \tau)}{\partial \tau} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, \tau)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x, \tau)$$

A solução da equação de Schrödinger é dada por uma função de Green composta de duas partes:

$$G_{d(x,y,\Delta t)} = (2\pi\tau)^{-3N/2} e^{-\left[y-x - \frac{1}{2} F(r) \Delta t \right]^2 / (2\Delta t)} \quad \text{cinético}$$

$$G_{v(x,y,\tau)} = e^{-\left[\frac{1}{2}(E_{L(x)} + E_{L(y)} - E_T) \right] \tau} \quad \text{potencial}$$

No MCD, a energia total é obtida também média das energias locais, porém mais próxima da energia exata. Para viabilizar a implantação do MCQ, utiliza-se tradicionalmente uma função de onda fatorada em spins α e β . Essa função de onda ignora dois postulados da teoria quântica: a anti-simetria e a indistinguibilidade eletrônica. A utilização do conceito de matriz densidade no MCQ² resgata o formalismo quântico ignorado no MCQ tradicional. O uso da matriz densidade no MCQ (d-MCQ) será avaliado no estudo do íon H_2^+ e os resultados obtidos comparados com resultados provenientes do método Hartree-Fock Restrito de camada aberta (ROHF) e o MCQ tradicional.

Resultados e Discussão

As funções de onda utilizadas nos cálculos MCQ (variacional ou difusão) realizados nesse trabalho, foram obtidas a partir de cálculos ROHF.

Tabela I. Energias na distância de equilíbrio (Re).

Método	Energia (Hartree)	Re (Å)
ROHF/STO-6G	-0.586391	1,058474
d-MCV	-0.586548	1,058474
d-MCD	-0,611465	1,058474
MCV ³	-0.602634202	1,058354

A tabela I indica uma consistência entre as metodologias ROHF e d-MCV. O d-MCD apresentou uma energia menor que o MCV. A figura abaixo mostra as curvas de energia potencial (CEP) obtidas pela metodologia ROHF e d-MCV mostra uma boa concordância, o que revela a compatibilidade do d-MCV com o ROHF, uma vez que foi empregada a mesma função de onda em ambos.

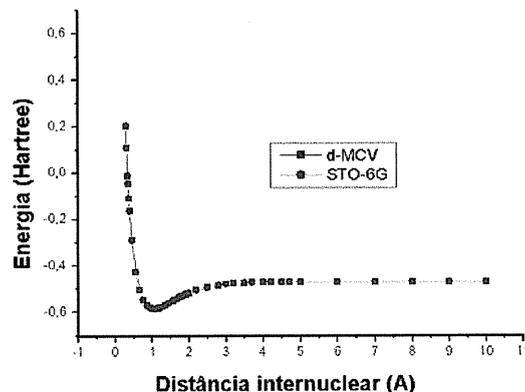


Figura I – CEP utilizando d-MCV e ROHF-STO-6G.

Conclusões

Os resultados obtidos pelo d-MCV apresentaram boa concordância com os valores ROHF ao longo de toda a curva para o sistema H_2^+ . O d-MCD apresentou uma energia menor que o d-MCV, ficando até mesmo menor que o MCV, mesmo empregando uma função de onda bem menor. Os cálculos para levantamento de toda a CEP do H_2^+ utilizando d-MCD estão sendo executados.

Agradecimentos

CNPq, FAPDF, FUNPE-UnB

¹ Hamond, B. L.; Lester, W.A.; Reynolds, P.J. 1994. Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry: World Scientific.

² Politi, J. R. S.; Custódio, R.; *J. Chem. Phys.* **2003**, 118(11), 4781.

³ Alexander, S. A.; Coldwell, R. L.; *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 413, 253.

ESTUDO SAR, DE DERIVADOS ANTIMALÁRICOS DA DIIDROARTEMISININA SOLÚVEIS EM ÁGUA

Maycon da S. Lobato¹(PG)*, Helieverton G. Brito¹(IC), Ruth C. O. de Almeida¹(IC), Elierge C. Barros¹(IC), Fábio M. Rosa¹(IC), Antonio F. de Figueiredo¹(IC), Alexandre de A. Maciel¹(IC), Cleydson B. R. dos Santos¹(PG) Williams J. da C. Macêdo¹(PG), José C. Pinheiro¹(PQ). e-mail: mlobato@ufpa.br

¹Laboratório de Química Teórica e Computacional, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CP 101101, 66075-110, Belém-PA, Amazônia, Brasil.

Palavras Chave: Diidroartemisinina. Mapas Mep, Orbitais HOMO

Introdução

A eficácia da artemisinina e de seus derivados como drogas antimaláricas tem despertado cada vez mais interesses. Esse composto deriva da erva *qing hao*, um remédio chinês tradicional para malária. Entretanto, o valor prático da artemisinina é prejudicado, entre outras coisas: (a) pela sua pouca solubilidade em água e óleo, (b) pelo seu curto tempo de meia-vida no plasma sanguíneo e (c) pela sua pobre atividade oral (ativa somente em muitas dosagens elevadas). Daí a necessidade de se estudar derivados mais ativos, mais solúveis e menos tóxicos. A diidroartemisinina tem sido relatada por ser terapeuticamente mais ativa, possuir maior estabilidade em soluções aquosas e por ser útil no tratamento da malária cerebral, onde a rápida reversão da parasitemia e a restauração da consciência do paciente é crítica^{1, 2}. Neste trabalho, preliminarmente, construímos mapas de potencial eletrostático molecular (MEP) com a aproximação HF/3-21G* para derivados da diidroartemisinina solúveis em água bem como orbitais moleculares (HOMO) a fim de identificarmos regiões responsáveis pelas atividades destes derivados.

Resultados e Discussão

Os mapas MEP da Artemisinina (a) e de um dos seus derivados (b) são apresentados na Figura 1. Nessa figura pode ser visto que os compostos possuem MEP similar ao da Artemisinina em torno do anel 1, 2, 4-trioxano, isto é um aspecto característico de todos os derivados ativos da artemisinina³.

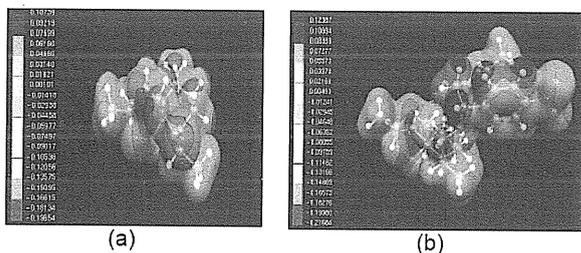


Fig. 1. Mapas MEP da artemisinina (a) e de um dos seus derivados (b)

Na figura 2, podemos observar a descrição dos orbitais moleculares HOMO da artemisinina (a) e de seu derivado (b). Pode-se notar que na artemisinina os lóbulos dos orbitais estão situados em torno dos átomos do anel 1, 2, 4-trioxano e estendem-se pelo restante da molécula, enquanto que no seu derivado mais ativo, os lóbulos do HOMO situam-se unicamente no seu substituinte.

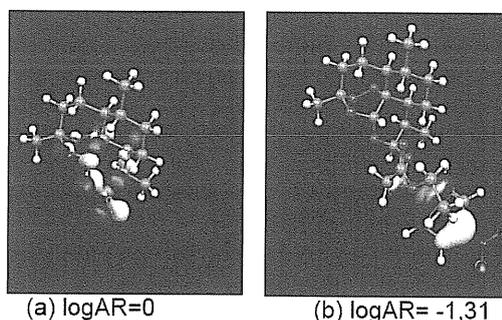


Fig. 2. Orbitais moleculares HOMO construídos para a artemisinina (a) e um dos seus derivados ativos (b). AR=IC₅₀ do derivado/IC₅₀ da artemisinina.

Conclusões

1. Foram construídos mapas MEP para artemisinina e seus derivados.
2. As características dos MEPs na região responsável pela atividade antimalárica foram úteis no planejamento de novos derivados hidrossolúveis.
3. A descrição dos orbitais HOMO nos serviu como uma boa estratégia para relacionarmos, de forma qualitativa, a relação estrutura-atividade dos compostos estudados.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e LQTC

¹Ai, Jeng Lin *et al.* *J. Med. Chem.* **1987**, *11*, 2147-2150.

²Ai, Jeng Lin e Miller, R. E. *J. Med. Chem.* **1994**, *38*, 764-770.

³G. Bernadinelli *et al.* *J. Quant. Chem.* **1994**, *21*, 117-131.

ENTERRAMENTOS ATÔMICOS EM PROTEÍNAS GLOBULARES COMPACTAS USANDO O MÉTODO *GENERALIZED SIMULATED ANNEALING-GSA*

Lourdes Martins de Morais (IC)*, Luana Quirino de Souza (IC) e Kleber C. Mundim (DR).

Instituto de Química – UnB.

lourdesmmorais@gmail.com

Palavras Chave: *hidrofobicidade, proteínas, generalized simulated annealing.*

Existe um interesse considerável em entender o processo de organização tridimensional nativo de proteínas, ou seja, de seu mecanismo de enovelamento, graças a grande variedade de funções celulares que elas podem desempenhar.

Essa estrutura tridimensional é mantida pelos diversos tipos de interações entre os resíduos da cadeia e deles com o solvente, que em geral, é água. Entre todos os tipos de interações possíveis, as ligações hidrofóbicas são consideradas como dominantes no efeito estabilizador da estrutura protéica. Sugerindo que um potencial hidrofóbico não específico pode produzir muitos aspectos do procedimento de enovelamento da estrutura nativa.

Estudos [1] e simulações teóricas indicam que as proteínas globulares compactas são consistentes com sistemas termodinâmicos governados por funções hidrofóbicas da energia, com distâncias reduzidas do centro geométrico, refletindo os enterramentos atômicos e fornecendo uma estrutura conceitual para a predição eventual da seqüência de alguns parâmetros com os quais todas as distribuições atômicas de probabilidade e os potenciais atômicos da força média podem reconstruídos.

O objetivo principal deste trabalho é o de propor uma metodologia alternativa para o estudo do enovelamento de proteínas globulares usando um procedimento estocástico (GSA [2]) acoplado ao método de enterramento atômico. Mostra-se que essa técnica permite alcançar o mínimo global de energia de um sistema, assim como a sua geometria de equilíbrio, utilizando um número de passos muito menor que em métodos

estocásticos convencionais, como, por exemplo, o método Monte Carlo.

Com o procedimento GSA - *Generalized Simulated Annealing* pode-se alcançar configurações com energias cada vez mais baixas sendo que, dependendo do número de graus de liberdade do sistema, é possível alcançar o mínimo global, a configuração com energia mais baixa, em um elevado número de passos. Tem sido proposto que proteínas, dentre um grande número de conformações possíveis, desempenhem sua função biológica quando sua estrutura está próxima à configuração com o mínimo global de energia. Em seguida, pretendemos investigar a estabilidade desses sistemas por dinâmica molecular. Para tanto, propõe-se um campo de força baseado no princípio de enterramento atômico em proteínas globulares compactas, cujo potencial dependerá das distâncias R de cada aminoácido ao centro geométrico molecular. Neste procedimento os aminoácidos serão classificados em dois grupos, os hidrofóbicos e os hidrofílicos, os quais contribuirão negativamente e positivamente para o potencial total, respectivamente.

¹ Antonio L. C. Gomes, Julia R. de Rezende, Antonio F. Pereira de Araújo and Eugene I. Shakhnovich. **Description of atomic burials in compact globular proteins by Fermi-Dirac probability distributions.** *Proteins: Structure, Function and Bioinformatics*, 2007, 66, 304-320.

² - K.C. Mundim and C. Tsallis **Geometry optimization and conformational analysis through generalized simulated annealing** *Int. J. Quantum Chem.*, 2007, 58: (4) 373-381.

ESTUDO SEMI-EMPÍRICO DA INTERAÇÃO AchEI-RECEPTOR

Érica Cristina Moreno Nascimento¹(IC)*, João Batista Lopes Martins¹(PQ), Maria Lucília dos Santos¹(PQ).

* erica@chemist.com

¹Laboratório de Química Computacional, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil.

Palavras Chave: AchEI, semi-empírico, modelagem

Introdução

A doença de Alzheimer (DA) é a forma mais comum de demência e acomete especialmente pessoas na terceira idade. É um distúrbio degenerativo caracterizado pela presença de acúmulos esféricos da proteína β -amiloide nos neurônios e caracterizado clinicamente pela supressão na quantidade do neurotransmissor Acetilcolina (Ach) nas regiões sinápticas. Uma estratégia para combater o avanço da DA é o uso de drogas que atuam inibindo a ação da AchE. A AchE é uma enzima, alostérica, que hidrolisa a Ach, em acetil e colina [1] no sítio catalítico SER200-GLU327-HIS440 (SEH), localizado no fundo do seu sítio ativo [2]. As drogas: Tacrina (THA), Donepezil (E2020), Galantamina (GALA)[3], Fisostigmina (FISO) e o Dímero da Tacrina (DIMTHA) são fármacos que respondem de forma satisfatória à condição de inibidor da AchE (AchEI).

Foram realizados cálculos para otimização de geometria e obtenção de parâmetros eletrônicos das estruturas das interações Ser200-GLU327-HIS440-AchEI (Figura 1), linha de maior interação fármaco-receptor, nos níveis semi-empíricos AM1 e PM3.

Resultados e Discussão

As estruturas obtidas a partir da otimização da interação entre o sítio ativo da AchE e as AchEI's mostram que há mudanças conformacionais significativas na SEH, já nas AchEI's estas mudanças são percebidas principalmente na distância entre os dois hidrogênios mais ácidos [4]. Na figura 1, observa-se as modificações conformacionais sofridas na SEH, onde as interações **a**, **b**, **c** e **d** são as mais frequentes.

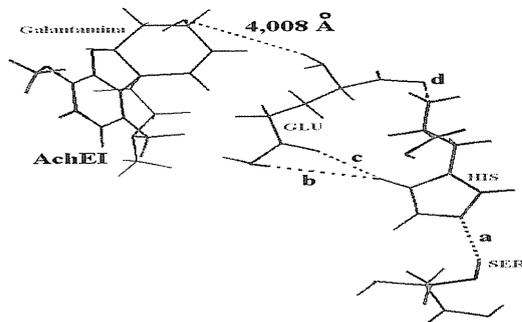
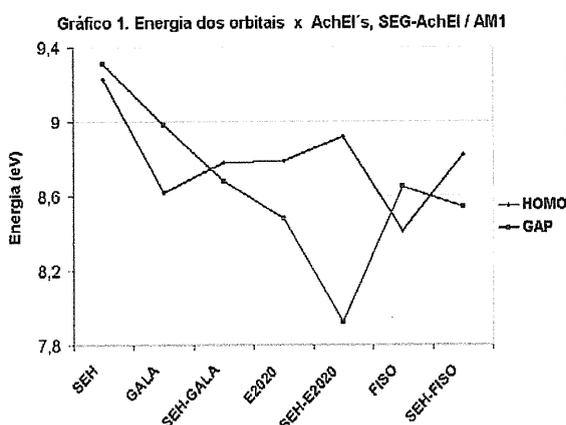


Figura 1. Interação SEH-GALA / PM3

Há uma redução na energia do orbital HOMO das AchEI's na interação entre as drogas e a linha catalítica. O gráfico 1, mostra um aumento no módulo do HOMO da SEH-FISO em relação a FISO.

O GAP, também, mostra queda acentuada entre as AchEI's e a interação SEH-AchEI's. Para a E2020 e a interação SEH-E2020 temos a maior queda no GAP.



Conclusões

As interações **a**, **b**, **c** e **d** entre os resíduos do sítio catalítico quando uma AchEI está presente, indicam quais átomos podem estar envolvidos nesta interação, para inibir a ação da enzima.

Podemos observar um aumento na reatividade quando acontece a interação SEH-AchEI's pelo decréscimo no valor do GAP observados para estes casos.

Agradecimentos

CNPq, Funpe/UnB, FINATEC.

- Patrick, G. L. An Introduction to Medicinal Chemistry. OXFORD, 3th ed, 2005, 108, 3335.
- Sussman, J.L; Harel, M.; Silman, I. Axelsen, P. H. Protein Science. 1994, 3, 188-197.
- Mizutani, M. Y., Itai, A. J. Med. Chem. 2004, 47, 4818-4828.
- Nascimento, E.C.M, Martins, J.B.L and co, Estudo B3LYP e semi-empírico de drogas inibidoras da AchE, XXX ENFMC, São Lourenço, 2007.

ESTUDO DFT E HF DA INTERAÇÃO BTEX-CAULINITA.

Elton A. S. Castro¹ (PG)*, João B. L. Martins¹ (PQ)

Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 4478, CEP 70919-970

eltoncastro@unb.br

Palavras Chave: BTEX, DFT, *ab initio*, caulinita.

Introdução

O benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno são hidrocarbonetos monoaromáticos (HMA's), conhecidos como BTEX. Estes são solventes importantes nos processos industriais, sendo produzidos em grande quantidade nas operações de refinamento de petróleo¹. Esses compostos colocam em posição delicada a saúde humana e o meio ambiente devido às suas propriedades tóxicas, carcinogênicas e mutagênicas².

Um candidato natural à remoção de BTEX é o argilomineral caulinita, o principal constituinte do caulim. A adsorção de espécies químicas móveis, encontradas nos solos, na superfície do mineral é um processo muito importante. Em muitas investigações um foco especial é dado às espécies toxicamente ativas por causa de seus potenciais efeitos adversos sobre o ecossistema.

Este trabalho teve como objetivo verificar as interações do complexo BTEX/Caulinita, bem como fazer uma análise dos espectros vibracionais, mapas de potencial eletrostático e análise dos orbitais, para a possível utilização deste argilomineral na remediação de vazamentos de tanques de armazenamento em postos de gasolina.

Resultados e Discussão

Os compostos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno e p-xileno foram otimizados nas superfícies hidroxilada (Figura 3a) e dos oxigênios (Figura 3b) da caulinita. As otimizações foram feitas usando os métodos RHF/3-21G* e B3LYP/3-21G*. A superfície hidroxilada da caulinita, mostra que o ângulo de interação formado pelos hidrocarbonetos e a caulinita tem o valor médio de 57,90°, e a distância de interação obtida é em média de 1,76 Å.

As energias com o método *ab initio* RHF/3-21G* encontram-se na Tabela 1. Os resultados mostram que, as moléculas monosubstituídas tolueno (73,90 kJ·mol⁻¹) e etilbenzeno (70,54 kJ·mol⁻¹) e o benzeno (56,64 kJ·mol⁻¹) possuem energias de interação razoáveis. O erro de superposição de base, calculado através do método de Morokuma, implementado para a função HF no programa Gamess, para o complexo benzeno/caulinita mostra um valor corrigido de 21,6

kJ·mol⁻¹. Enquanto que o valor encontrado com o método B3LYP/3-21G* foi de 19,1 kJ·mol⁻¹.

Tabela 1. Energias de interação (kJ/mol) obtidas com o método RHF/3-21G* e B3LYP/3-21G* para o complexo BTEX/Caulinita.

Energias de Interação	RHF	B3LYP
Tolueno	73,90	20,50
Etilbenzeno	70,54	1,10
Benzeno	56,64	22,80
o-Xileno	39,93	17,60
p-Xileno	39,94	5,50

* tk, ek, bk, ok e pk correspondem aos complexos tolueno-caulinita, etilbenzeno-caulinita, benzeno-caulinita, o-xileno-caulinita e p-xileno-caulinita, respectivamente.

Uma análise das cargas (Tabela 2) do benzeno livre e adsorvido e da caulinita mostra que há um aumento de carga no carbono mais próximo da caulinita e uma diminuição de carga no carbono mais distante da caulinita, gerando um dipolo que provavelmente contribui para a formação do ângulo de adsorção do complexo.

Tabela 2 – Valores das cargas para C-H do benzene livre e adsorvido, e para O-H da caulinita.

	Livre	Adsorvido
C-H	0,00	-0,18
C-H ⁺	0,00	0,04
O-H	-0,44	0,40

Conclusões

O argilomineral caulinita apresentou energia de adsorção em torno de 20kJ·mol⁻¹, indicando que este mineral poderia ser usado para retardar a difusão dos monoaromáticos no solo.

Agradecimentos

CNPq, IQ, CENAPAD

¹ Roldán, R.; Romero, F. J.; Jiménez, C.; Borau, V.; Marinas, J. M.; *App. Cat. A.* **2004**, *266*, 203.

² Maliyekkal, S. M.; Rene, E. R.; Philip, L.; Swaminathan, T.; *J. Hazar. Mat.* **2004**, *109B*, 201.

SILVER DIFFUSION AND CLUSTERING IN OXYFLUORIDE GLASSES INVESTIGATED BY MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

Sidney Ramos de Santana¹ (PQ)*, Ricardo Luiz Longo² (PQ)

¹ Departamento de Química – CCEN – Universidade Federal da Paraíba

² Departamento de Química Fundamental – CCEN – Universidade Federal de Pernambuco

* santanasidney@quimica.ufpb.br

Keywords: Metallic film, Molecular dynamics, Nanoparticles, Silver clustering, Silver diffusion

Introduction

Several approaches for parameterization of the Buckingham potential and a Short Range Effective Potential (SHREP) for describing the interactions between ions in glasses have been proposed and tested for applications in molecular dynamics (MD) simulations. We described the structural and dynamical properties of the glass matrix

$56.4\text{PbF}_2-37.6\text{GeO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{Ag}_2\text{O}$, which has the peculiar behavior of forming a non-conducting silver thin film during a thermal treatment.

Results and Discussion

From the six models proposed and tested, based upon empirical relations, experimental data, and quantum chemical calculations, only the *Glass Empirical Model* was adequate for these MD simulations for yielding equilibrated microscopic and macroscopic properties similar to the experimental ones. The cations presented a selective coordination towards the oxide or the fluoride ions. The fluoride and silver ions presented the largest diffusion coefficients, which are consistent with the use of this type of glass matrices for fast ion conductors. The thermal treatment has been simulated by transforming some silver ions into silver atoms and the removal of an equivalent number of fluoride ions. This is

equivalent to the following redox process: $\text{Ag}^+ + \text{F}^- \rightarrow \text{Ag} + \frac{1}{2}\text{F}_2(\text{g})$. The silver atom diffusion coefficient is at least 10 times larger than that of fluoride ions, which are the largest amongst the ions. It was observed that most silver atoms remain as atoms or dimers, which is consistent with their fast migration towards the surface, since polyatomic clusters remain basically within the matrix where they are formed.

Simulations of this glass matrix considering the surface effects (2-D periodicity or slab geometry) have been performed and showed a larger concentration of silver atoms near the surface.

Conclusion

The large diffusion coefficient and the distribution in the slab geometry explains their facile migration of silver particles to the surface followed by the thin film formation as observed experimentally.

Acknowledgments

CNPQ, CAPES

SANTANA, S. R.; BORBA, Flávia S.L.; LONGO, Ricardo L.; PEDROSA, Gilmar G.; CRUZ, Petrus A. Santa.; *J. Comp. Aided Mat. Design*, 2005, 12, 101-110
BORBA, Flávia S.L.; SANTANA, S. R.; LONGO, Ricardo L.; *J. Comp. Aided Mat. Design*, 2005, 12, 93-99

STRUCTURAL ANALYSIS OF THE CATALYTIC SITE OF CRUZIPAIN ISOFORMS BY MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS AT DIFFERENT TEMPERATURES.

Priscila V. S. Z. Capriles (PG)* and Laurent E. Dardenne (PQ).

Grupo de Modelagem Molecular de Sistemas Biológicos, Laboratório Nacional de Computação Científica, LNCC/IMCT, Av. Getúlio Vargas, 333 – 25.651-075 – Petrópolis, Rio de Janeiro, RJ – Brasil. *capriles@lncc.br.

Key words: Molecular Dynamics Simulations, *Trypanosoma cruzi*, Cruzipains 1 and 2 and Cysteine Proteases.

Introduction

Nearly 100 years after the discovery of Chagas' disease, caused by the protozoa *Trypanosoma cruzi*, there are no appropriate therapies that lead to cure this illness in the acute or the chronic phases. The cruzipain, a cysteine protease from the papain family, is considered a molecular target for the development of drugs against Chagas' disease. The analysis of electrostatic properties¹, showed that its catalytic activity is linked to the existence of a particular electrostatic environment, that is responsible for the formation and stabilisation of the ionic pair CYS25⁻...HIS162⁺. Moreover, it has been proposed that their catalytic activity would be modulated by structural alterations in the catalytic site, as well as by the presence of a possible allosteric site. The regulation of this allosteric site is temperature dependent. At 25°C the enzyme is inhibited by substrate excess, what it does not occur at 37°C². In this work, we investigated by molecular dynamics simulations, at different temperatures, the structural variations of the catalytic site of the cysteine proteases papain (used as control) and isoforms 1 and 2 of cruzipain.

Methodology

A. Structures: (i) Crystallographic Structure of Cruzipain 1 (PDB: 1ME4)³; (ii) Structural model of cruzipain 2 (1ME4m) obtained by comparative modelling, using the sequence M90067⁴ from GenBank and the PDB: 1ME4 as template; (iii) Crystallographic Structure of Papain (PDB: 9PAP)⁵.

B. Molecular Dynamics Simulations (MD): The structures were simulated at 25°C and at 37°C during 10 ns of MD, after 1.5 ns of equilibration, by the GROMACS program (double precision and GROMACS force field). The systems were immersed in water cubic boxes (edges with at least 75Å), considering a solvation shell with at least 10Å in each dimension of the macromolecule, using the SPC water model. For the treatment of the Coulomb potential, it was used the Reaction Field method with an $R_c = 16\text{Å}$ cut-off and an $\epsilon_{rf} = 54$ dielectric constant. For the Lennard-Jones potential it was used an $R_c = 14\text{Å}$ cut-off.

Results and Discussion

In papain, the imidazole ring of HIS159 suffered a "bend", when simulated at 37°C. Probably, this occurred due the lost of the hydrogen bond (HB) between HIS159:NE2 and ASN175:OD1, favouring the electrostatic interaction between HIS159:NE2 and ASP158:OD2. In cruzipain 1, this "bend" phenomenon occurred at both temperatures. At 37°C, we also observed an 180° rotation of the HIS162 imidazole ring with the formation of the HB's CYS25:SG...HIS162:NE2 and HIS162:ND1... ASP161:OD2. The structure of the ionic pair in cruzipain 2 remained stable along the simulation, at both temperatures. It is important notice that in cruzipain 2 occurs the substitution of the negatively charged amino acid ASP161 by a neutral one SER161, what would provide a stabilisation of the usual HB interactions CYS25:SG...HIS162:ND1 and HIS162:NE2... ASN182:OD1.

Conclusions

The molecular dynamics studies presented in this work, showed that the presence of an acidic residue in position 158 (papain numbering), can induce a catalytic site structural reorganization, susceptible to temperature variations, in cysteine proteases pertaining to the papain family. This reorganisation generates a catalytic triad conformation similar to the one found in serine proteases (SER-HIS-ASP), and also similar to serine proteases with the mutation SER→CYS, as presented in the PDB 1GNS⁶.

Acknowledgments

The Brazilian National Council of Research (CNPq) and the FAPERJ Foundation have supported this work. Contract grants no. E26/171.199/2003, E26/171.401/01, E 26/170.648/2004 and CNPq/IM-INOVAR 420.015/2005-1.

¹ Dardenne, L.E.; Werneck, A.S.; Neto, M.O.; Bisch, P.M. *Proteins* **2003**, *52*, 236.

² Lima, A.P.; Scharfstein, J.; Storer, A.C.; Menard, R. *Mol. Biochem. Parasitol.* **1992**, *56*, 335.

³ Huang, L.; Brinen, L.S.; Ellman, J.A. *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 21.

⁴ Lima, A.P.; Tessier, D.C.; Thomas, D.Y.; Scharfstein, J.; Storer, A.C.; Vernet, T. *Mol. Biochem. Parasitol.* **1994**, *67*(2), 333

⁵ Kamphuis, I.G.; Kalk, K.H.; Swarte, M.B.A.; Drenth, J. *J. Mol. Biol.* **1984**, *179*(2), 233.

⁶ Almog, O.; Gallagher, D.T.; Ladner, J.E.; Strausberg, S.; Alexander, P. Bryan, P.; Gilliland, G.L. *J. Biol. Chem.* **2002**, *277*(30), 27553.

CONSTRUÇÃO DE UM MODELO PLS UTILIZANDO PROPRIEDADES TEÓRICAS PARA DESCREVER A TOXICIDADE DE DIVERSOS FENÓIS.

Aline Barbizan¹(IC), Aline Thaís Bruni^{*2}(PQ) e Vitor Barbanti Pereira Leite³(PQ).

*atbruni@gmail.com

¹Departamento de Química e Ciências Ambientais, ²Centro Universitário de Rio Preto (UNIRP). Rua Yvette Gabriel Atique, 45, Boa Vista, São José do Rio Preto, SP. ³ Departamento de Física, IBILCE-UNESP. Rua Cristóvão Colombo, 2265. Jardim Nazareth São José do Rio Preto, SP.

Palavras Chave: PLS, Fenóis, Toxicidade.

Introdução

Os fenóis são substâncias ubíquas e sua inserção no meio ambiente é feita por fontes antropogênicas. O destino e o transporte de contaminantes é influenciado por sua absorção na matéria orgânica dissolvida. Os valores das constantes de absorção foram experimentalmente medidos em trabalho apresentado na literatura¹ e são representativos da toxicidade. Neste trabalho, um conjunto de 22 fenóis foi estudado. O objetivo é determinar quais descritores teóricos estão associados às constantes de absorção supramencionadas. Para o estudo, todos os compostos foram otimizados utilizando o método semi-empírico AM1 implementado no programa Gaussian 98 (CENAPAD-SP). Para as estruturas de menor energia o método ab-initio HF/6-31G** implementado no programa Spartan foi utilizado para o cálculo dos seguintes descritores: valor da entalpia, dipolo, log_P, cargas parciais de Mülliken e eletrostáticas, energias de HOMO e LUMO, volume, área, ovalidade, eletronegatividade, massa molar. Para a análise quimiométrica foram utilizados os programas de Matlab e Pirouette; os dados foram autoescalados e submetidos às sub-rotinas correspondentes implementadas de PCA, HCA e PLS.

Resultados e Discussão

A HCA e a PCA mostraram que os compostos foram discriminados em três níveis de toxicidade: alto, médio e baixo. A Figura 1 apresenta o gráfico de "scores" e mostra a separação nesses diferentes níveis. As equações posicionadas abaixo da figura 1 apresentam o resultado referente aos "Loadings", que mostra a influência de cada descritor para as PC's 1 e 2 (Fatores). Um dos 22 fenóis apresentou comportamento anômalo ("outlier") e foi retirado da análise. Para o modelos PLS foi utilizado, como variável dependente, o coeficiente de partição octanol-água, que, neste caso, é intimamente correlacionado com os coeficientes de absorção e conseqüentemente com a toxicidade.¹ O modelo PLS apresentou boa capacidade de previsão ($Q^2=0,90$ e $R^2=0,93$) e os descritores $HOMO^{-1}$ e a energia do HOMO apresentaram maior e menor influência, respectivamente, no vetor de regressão ($Y= 0,3172$

massa molar + 0,4750 E_{HOMO}^{-1} + 0,0795 E_{HOMO}^{-1} - 0,2196 E_{LUMO} + 0,1040 eletronegatividade).

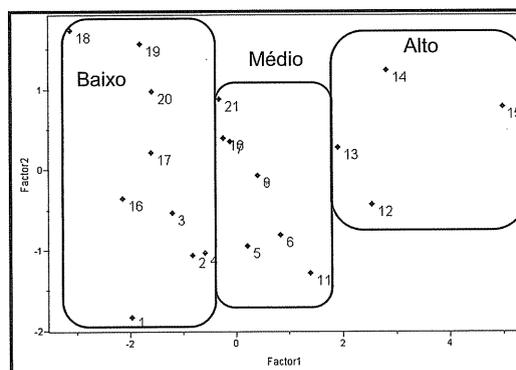


Figura 1. Gráfico de "Scores" dos fenóis estudados.

Fator 1 = 0,4709 massa molar + 0,3502 E_{HOMO}^{-1} - 0,3966 E_{HOMO}^{-1} - 0,5012 E_{LUMO} + 0,4971 eletronegatividade.

Fator 2 = 0,121741 massa molar + 0,621144 E_{HOMO}^{-1} + 0,660737 E_{HOMO}^{-1} - 0,132365 E_{LUMO} - 0,381137 eletronegatividade.

Conclusões

Em relação aos baixos valores de $\log K_{OW}$ as variáveis E_{LUMO} e E_{HOMO} foram importantes, enquanto que massa molar, E_{HOMO}^{-1} e eletronegatividade são utilizadas para descrever os altos níveis. O modelo PLS encontrou uma boa correlação com as variáveis teóricas estudadas, uma vez que apresentou boa força de previsão ($Q^2=0,90$ e $R^2=0,93$). Por fim, conclui-se que todas as ferramentas utilizadas (HCA, PCA e PLS) foram utilizadas com sucesso para a descrição dos modelos SPR/QSPR. Dessa maneira, novos compostos com menor toxicidade estão sendo estudados.

Agradecimentos

Ao CENAPAD-SP pelos equipamentos e programas utilizados nos cálculos envolvidos nesse trabalho.

¹ Ohlenbusch, G.; Frimmel, F.H.; *Chemosphere* 2001, 45, 323.

PERFORMANCE OF DFT FUNCTIONALS IN THE CALCULATION OF MOLECULAR PROPERTIES OF SMALL MAGNITUDE.

¹José R. Mohallem(PQ), ¹Thiago de O. Coura* (IC), ¹Gustavo de Castro (IC), ²Thomas Heine (PQ)

¹Laboratório de Átomos e Moléculas Especiais, Departamento de Física, ICEx Universidade Federal de Minas

²Technical University of Dresden, Fachbereich Chem, D-01062 Dresden, Germany

tcoura@fisica.ufmg.br, rachid@fisica.ufmg.br

DFT, adiabatic correction, isotopic dipole moment

Introduction

DFT methods are rapidly becoming an important tool for quantum chemical calculations of static and dynamical properties of molecules. However, to the best of our knowledge, there is no previous work assessing the performance of the various DFT functionals in the evaluation of small molecular quantities. Testing this performance permits a comparison of the various functionals in extreme situations.

We use an updated version of the deMon program [1] that includes the finite nuclear mass correction already reported for MO type calculations [2], to evaluate the available DFT functionals in calculations of adiabatic corrections to equilibrium energies of various molecules and of the isotopic dipole moment of the monodeuterated water molecule. Results are compared to MP2 calculations, taken as our standards, for adiabatic corrections [3] and for the isotopic dipole moment of HDO [4].

Resultados e Discussão

Non-GGA functionals works quite well for adiabatic corrections of many-electron atoms, but not for molecules, mainly when the measurable energy differences are considered. Among the GGA functionals, PBE stands out showing the best uniform performance, followed then by BLYP. This feature contradicts the common preference for BLYP in molecular calculations. Tables will be shown in the poster.

In the study of the HDO isotopic dipole moment for various bond angles, all functionals (except PW86) present correct qualitative behaviour and smooth variation with the bond angle around 104°. Curiously, the best coincidence at 104° is shown by PW86. However, all of them differ significantly from MP2 for angles larger than 120° (Figure 1).

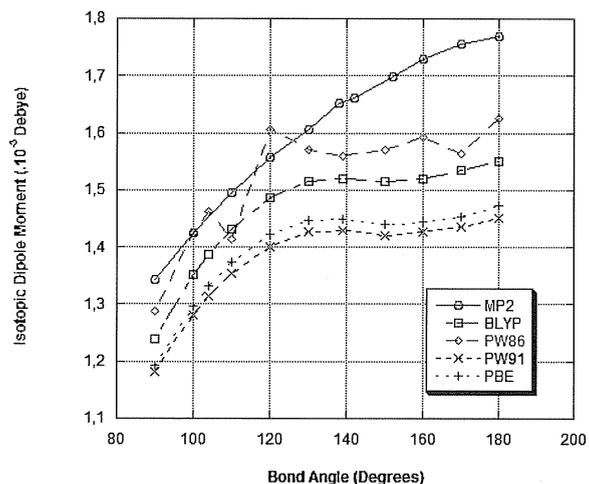


Figure 1. Isotopic Dipole Moment of HDO versus bond angle for various DFT functionals.

Conclusions

DFT functionals evaluate reasonably the absolute adiabatic corrections. However, for calculating measurable differences, a GGA functional must be carefully chosen. PBE shows the best overall performance. For a property calculation, namely the isotopic dipole moment of HDO, the results are not so stimulating and the failure for large bond angles must be further investigated.

Acknowledgements

Supported by Fapemig and CNPq.

¹deMon2k, Andreas M. Köster, Patrizia Calaminici, Mark E. Casida, Roberto Flores-Moreno, Gerald Geudtner, Annick Goursot, Thomas Heine, Andrei Ipatov, Florian Janetzko, Jorge M. del Campo, Serguei Patchkovskii, J. Ulises Reveles, Dennis R. Salahub, Alberto Vela, deMon developers, 2006.

²Gonçalves, C. P.; Mohallem, J. R., J. Comput. Chem., USA, v. 25, n. 14, p. 1736-1739, 2004.

³Mohallem, J. R.; Gonçalves, C. P.; Tathiana Moreira. Chem. Phys. Letters, Holanda, v. 406, p. 371-374, 2005.

⁴Assafrão D.; Mohallem J. R., J Phys B: At. Mol. Opt. Phys. 40 (2007) F85.

BENEFÍCIOS DA ARQUITETURA DE MÚLTIPLOS NÚCLEOS EM PROGRAMAS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL

Marcus Vinícius Pereira dos Santos¹ (PG)*, Sidney Ramos Santana² (PQ). marcus.santo@ufpe.br

¹Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife – PE.

²Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, 58059-900, João Pessoa - PB.

Palavras Chave: Benchmarking, Gaussian, NWChem, PCA, Bibliotecas.

Introdução

A partir de 2005¹, a arquitetura *multi-core* (múltiplos núcleos) foi introduzida no mercado de *desktops* e servidores. Nesses *chips*, mais de um núcleo aritmético é encapsulado dentro da mesma CPU. Esta mudança em princípio traz ganhos de desempenho consideráveis já que execução da tarefa será dividida entre os núcleos que foram encapsulados. Isso o torna interessante no que diz respeito à relação custo-benefício em Química Computacional já que é possível realizar processos em paralelo numa única máquina apenas compartilhando os núcleos existentes e, por conseguinte economizando espaço físico. Por isso o objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento dessa arquitetura frente aos cálculos Química Computacional em particular utilizando os Programas Gaussian² e NWChem³.

Resultados e Discussão

Avaliou-se o desempenho desse tipo de arquitetura na execução do Programa Gaussian. O sistema utilizado foi: Intel Pentium D 945 (2 x 3,4GHz), FSB 800MHz, 4,0GB RAM e disco rígido de 160GB SATA-2 7200 rpm. Os sistemas operacionais foram Windows XP SP2 e Linux CentOS 4.4 (kernel 2.6.9-42.ELsmp). Os compiladores utilizados foram Intel Fortran Compiler (IFC), GNU 77 (G77) e Portland Group Fortran (PGF); com as bibliotecas matemáticas *Basic Linear Algebra Subprograms* (BLAS), *Automatically Tuned Linear Algebra Software* (ATLAS) e GotoBLAS frente a 21 tipos de cálculos que incluem métodos como AM1, HF, DFT e MP2. Assim realizou-se uma Análise por Componentes Principais (PCA). As duas primeiras componentes (PC1 e PC2) retiveram 98% da informação. O gráfico encontra-se na Figura 1.

Com 84% da informação, PC1 separa por bibliotecas, sendo GotoBLAS de melhor desempenho seguido pela BLAS que possui um desempenho ligeiramente superior que a ATLAS. Ao contrário daquilo que se esperava a biblioteca BLAS obteve um desempenho superior a ATLAS. Isso mostra que o código desta biblioteca ainda não

contém otimizações específicas para essa arquitetura. Já PC2 (14% da informação) separa por tipo de compilador: IFC, PGF e G77, sendo IFC o de melhor desempenho.

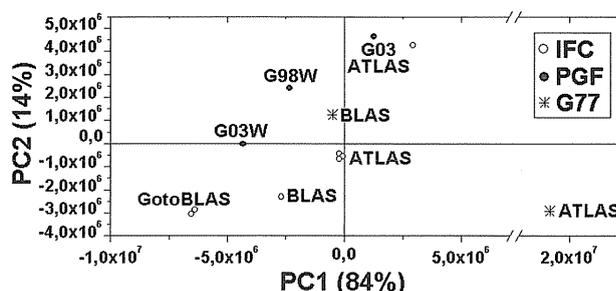


Figura 1. Gráfico de PC1 vs PC2 para os 21 cálculos realizados frente aos compiladores IFC, PGF77 e G77; e as bibliotecas BLAS, ATLAS e GotoBLAS.

Avaliou-se o grau de paralelismo utilizando o Programa NWChem. Um cálculo de otimização de geometria da molécula de formamida pelo nível de teoria MP2/ 6-31g(3df,3pd) foi executado de forma serial (1 núcleo) e paralelo (2 núcleos). As diminuições percentuais nos tempos de cálculo de serial para paralelo chegaram a 48% para um Athlon X2 3800+ (2 x 2.0GHz) e 60% para um Pentium D 820 (2 x 2.6GHz), mostrando a alta eficiência que a arquitetura de múltiplos núcleos possui.

Conclusões

Os resultados mostraram que a opção de compilação mais eficiente para o Gaussian 98 ocorre com a combinação IFC + GotoBLAS. Além disso, um imenso grau de paralelismo foi observado. Isso coloca essa arquitetura como a grande escolha no que diz respeito à relação custo benefício.

Agradecimentos

FINEP, PADCT, PRONEX, CAPES e CNPq.

¹ <http://multicore.amd.com/br-pt/AMD-Multi-Core.aspx> visitada em 14/07/2007.

² <http://www.gaussian.com/> visitada em 14/07/2007.

³ <http://www.emsl.pnl.gov/docs/nwchem/nwchem.html> visitada em 14/07/2007.

DINÂMICA DIRETA E MECANISMOS DAS REAÇÕES DE DIELS-ALDER E DE DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL.

Marcus Vinícius Pereira dos Santos¹ (PG)*, Ricardo Luiz Longo² (PQ). marcus.santo@ufpe.br

^{1,2}Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife – PE.

Palavras Chave: Diels-Alder, álcool, TST, BOMD, Dinâmica Direta.

Introdução

Apesar da teoria do estado de transição (TST) ser amplamente utilizada em química e biologia, ela apresenta falhas, principalmente em reações envolvendo mecanismos competitivos. Por exemplo, quando um mesmo estado de transição pode fornecer dois ou mais produtos, a aplicação da TST apresenta problemas. Além disso, existem casos em que o caminho de menor energia na superfície de energia potencial não é o escolhido quando efeitos dinâmicos são considerados. Por exemplo, a eliminação de água do pinacolil (3,3-dimetil-2-butanol) protonado² $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{OH}_2]^+$ não prevê a formação do intermediário carbocátion secundário $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)]^+$, de fato, o produto é formado de maneira concertada. Entretanto, a dinâmica molecular *ab initio* sugere que inúmeras trajetórias envolvem este intermediário e o mecanismo é predominantemente em duas etapas. Com isso, os métodos de trajetórias clássicas e de dinâmica clássica *ab initio*¹ estão se tornando importantes no estudo e determinação dos mecanismos de reações. Sendo assim, decidimos estudar com métodos de dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD), os mecanismos das reações de eliminação de água em $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{OH}_2]^+$ incluindo efeitos do solvente, e de cicloadição (eteno + 1,3-butadieno). Para a reação de Diels-Alder, ainda é um problema em aberto a sua sincronidade, isto é, se o estado de transição é simétrico ou assimétrico^{3,4}.

A metodologia empregada nesse estudo foi baseada em cálculos de 100 trajetórias a partir da estrutura de equilíbrio do álcool protonado e do estado de transição simétrico na reação de Diels-Alder. Foi utilizado programa Gaussian03, empregando-se: 2000 passos com 0,5 fs cada e temperatura 400 K. Os cálculos quânticos foram realizados com os métodos RHF/6-31G* e AM1.

Resultados e Discussão

Para a reação de Diels-Alder em 400 K temos 14 kcal·mol⁻¹ de energia cinética (princípio da equipartição de energia). Essa energia foi distribuída aleatoriamente nos 20 primeiros modos normais. Das 100 trajetórias, 76 permaneceram nos reagentes, 7 formaram o produto, em que o estado de transição permaneceu simétrico e 17 formaram o produto, mas o estado de

transição apresentou assimetria. Cabe notar que o estado de transição assimétrico não está presente na superfície de energia potencial AM1 para esta reação. Para a eliminação de água do álcool protonado em 400 K temos 26 kcal·mol⁻¹ de energia cinética, que foi distribuída aleatoriamente nos 10 primeiros modos normais. Das 100 trajetórias, 95 permaneceram nos reagentes e 5 formaram e permaneceram na região correspondente ao intermediário carbocátion secundário. Não ocorreu formação do produto nem de maneira concertada nem em etapas. Essa tendência de permanecer nos reagentes também foi relatada por Dupuis e colaboradores², em que, das 50 trajetórias calculadas (HF/6-31G*), 33 permaneceram nos reagentes, e apenas 2 formaram o produto de modo concertado. Além disso, 8 trajetórias formaram produtos com formação de intermediário. Isso mostra que o caminho da IRC é menos provável de ocorrer do que aquele por etapas. Estão em andamento e análise outras maneiras de distribuição da energia cinética, além da inclusão de moléculas de água, representando a microhidratação, bem como a simulação do solvente por meio dielétrico.

Conclusões

Os resultados mostraram que a reação cicloadição entre eteno e 1,3-butadieno ocorre também via um mecanismo assimétrico, mesmo partindo-se de um estado de transição simétrico. A eliminação de água do $[(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{OH}_2]^+$ ocorre via a formação do intermediário (carbocátion secundário), em contradição com a previsão da teoria do estado de transição.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FINEP, PADCT, PRONEX.

¹ Ammal, S. C.; Yamataka, H.; Aida, M.; Dupuis, M.; *Science* **299**, 1555 (2003).

² Millam, J. M.; Bakken, V.; Chen, W.; Hase, W. L.; Schlegel, B. H.; *J. Chem. Phys.* **111**, 3800 (1999).

³ Kraka, E.; Wu, A.; Cremer, D.; *J. Phys. Chem. A* **107**, 9008 (2003).

⁴ Horn, B. A.; Herek, J. L.; Zewail, A. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8755 (1996).

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF PEROXIDIC BONDS AND TORSIONAL LEVELS FOR ROOR' MOLECULES (R, R' = H, CH₃, C₂H₅, F, Cl, NO, CN).

Glauciete S. Maciel¹(PQ)*, Ana Carla P. Bitencourt¹ (PG), Mirco Ragni¹(PG) e Vincenzo Aquilanti¹(PQ)
 ciete@dyn.unipg.it.

Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Perugia, Perugia 06123, Perugia-Italy

Palavras Chave: peroxides, torsional levels, chirality processes.

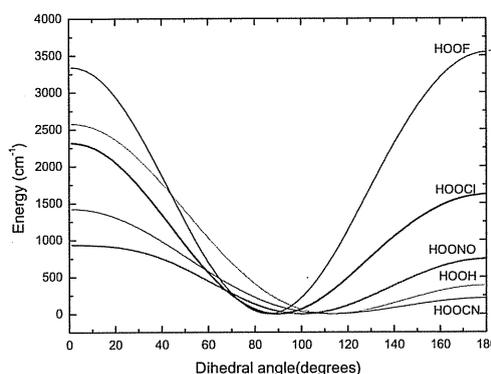
Introduction

In recent decades several investigations have been dedicated towards the understanding and control of the reactions involved in phenomena of strong environmental impact, such as, for example, the so-called acid rains and the decrease of the ozone shell. In both processes the participation of peroxides and of the corresponding radicals have been observed. In a previous study [1], a systematic and detailed analysis on the effect of the choice of both theory level and basis set has been carried out for hydrogen peroxide with respect to the determination of equilibrium geometry, dipole moment, *cis* and *trans* barriers.

In this work we present a systematic study by quantum mechanical methods of a series of peroxides, corresponding to substitutions of one or both hydrogens in H₂O₂ [2,3]. The emphasis is on structural and energetic properties and on the features of the internal modes, in particular the torsion around the O – O bond, which leads to the chirality changing isomerisation. Torsional levels are calculated and their distribution as a function of temperature determined. This information is of interest for statistical approaches to equilibrium properties and to rates of processes where torsional anharmonicity is relevant, as required for recent atmospheric modelling studies [4] and also for prototypical chiral separation experiments, in view of a possible dynamical mechanism for chirality exchange by molecular collisions [5].

Results and Discussion

Figure 1 shows energy profiles along the dihedral angles for substitution of one of the H in H₂O₂ by F, Cl, CN and NO. Taking the case of H₂O₂ as reference, the *trans* barriers for CN, NO, Cl and F substitution are progressively larger in this order, while for alkyl substituents are lower [2], but increase with the group size. For all monosubstituted systems, except HOOF, the *cis* barriers are lower than the H₂O₂. For halogen groups [3], the *cis* and *trans* barriers are of similar height, so that the energy profile looks reasonably symmetric, and dihedral equilibrium angles are close to 90° for HOOX (where X = F and Cl) and 100° for HOONO, **Figure 1**.



Profiles of the torsional potentials for the ROOR' peroxides for CN we have an equilibrium dihedral angle of 111.9 degrees, perhaps fortuitously very close to the value 112.5 degrees for H₂O₂. In general, the larger the dihedral angle at equilibrium, the lower is the *trans* barriers. Regarding peroxides with double substitutions by halogens [3], both *cis* and *trans* barriers appear to increase consistently, the effect of F being larger than that of Cl, as just observed in the case of single substitution. The *cis* and *trans* barriers turn out to be of similar magnitudes in these cases. Equilibrium dihedral angles are only slightly less than 90 degrees while for double substitution by alkyl groups the *trans* barriers vanishes [2] and the equilibrium dihedral angle moves toward 180 degrees.

Conclusion

For the H₂O₂ and its alkyl and halogen substituted derivatives the state-of-the-art quantum chemistry has been shown to provide accurate description of the structure and the dynamics of torsional modes. Regarding intermolecular interactions a study has been started on the H₂O₂—Rare gas systems.

¹Maciel, G. S.; Bitencourt, A.C.P.; Ragni, M. and Aquilanti A. *Chem.Phys. Lett.* **2006**, 432, 383.

²Maciel, G. S.; Bitencourt, A.C.P.; Ragni, M. and Aquilanti A. *Int.J.Quant. Chem.*, in press.

³Maciel, G. S.; Bitencourt, A.C.P.; Ragni, M. and Aquilanti A. *J.Phys. Chem.A*, submitted;

⁴Maciel, G. S.; Cappelletti, D.; Pirani, F. and Aquilanti A. *Adv.Quant.Chem.* **2007**, 55, in press.

⁵Aquilanti A. and Maciel, G. S. *Orig.Life Evol. Biosph* **2006**, 36,435.

CÁLCULOS AB INITIO DA SUPERFÍCIE POLAR (110) DO BAZRO₃

Prescila G. C. Buzolin (PG)^{*}, Naiara L. Marana (IC), Aguinaldo R. de Souza (PQ), Júlio R. Sambrano (PQ)

Grupo de Modelagem e Simulação Molecular, UNESP, Bauru, SP, CEP 17033-360, Brazil.
prescila@fc.unesp.br

Palavras Chave: BaZrO₃, superfícies, DFT, B3PW, CRYSTAL.

Introdução

Zirconato de bário, BaZrO₃, é um importante material cerâmico com inúmeras aplicações tecnológicas. Devido ao seu alto ponto de fusão e estabilidade mecânica, é considerado um material crucial no crescimento de cristais de supercondutores à base de cobre¹. Além disso, tem atraído a atenção por ser um próton condutor a altas temperaturas com possíveis aplicações em células combustíveis e sensores de hidrogênio².

Neste trabalho, as simulações foram desenvolvidas com o programa CRYSTAL03, aplicando-se a teoria do funcional de densidade (DFT) com o funcional híbrido B3PW para investigar as propriedades eletrônicas e estruturais da superfície (110) do BaZrO₃ com duas possíveis terminações, ZrO e Ba³. O conjunto de funções de base utilizado foi 9763-311(d631)G para os átomos de bário, 86-411(d31)G para os átomos de zircônio e 6-31G* para os átomos de oxigênio.

Resultados e Discussão

A escolha do número de camadas para os cálculos teóricos foi realizada considerando a Energia de Corte (E_C) não otimizada. Define-se a Energia de Corte como $E_C = \frac{1}{4} [E_{\text{super}}(\text{Ba}) + E_{\text{super}}(\text{ZrO}) - n \cdot E_{\text{bulk}}]$, em que $E_{\text{super}}(\text{Ba})$ é a energia total do modelo terminado em Ba; $E_{\text{super}}(\text{ZrO})$ a energia total para o modelo terminado em ZrO; n o número de camadas e E_{bulk} a energia total da célula unitária. Desta forma, avaliaram-se os modelos para $n = 5, 7, 9, 11, 13$ e 15 camadas, obtendo-se o valor de E_C convergindo para 4.86 eV/(célula unitária), para todos os modelos. Optamos por trabalhar com o modelo de 7 camadas, assumindo um compromisso entre a relação de E_C e o esforço computacional no processo de otimização, sem afetar a qualidade dos resultados.

As figuras 2(a) e 2(b), mostram o DOS projetado para as superfícies terminadas em Ba e ZrO, respectivamente. Em ambas as superfícies, não há contribuição significativa dos átomos de Bário para as bandas de valência e condução. A banda de valência é composta, predominantemente, pelos orbitais $2p_x$ dos átomos de Oxigênio e a banda de condução pelos orbitais $3d_{2z-x-y}^2$ dos átomos de Zircônio.

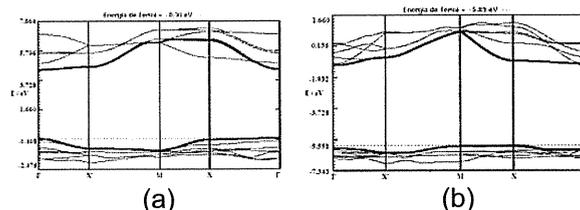


Figura 1. Estrutura de bandas para a superfície terminada em (a) Ba e (b) superfície terminada em ZrO.

Conclusões

As principais conclusões deste trabalho são:

- A análise da estrutura de bandas para ambas as superfícies permite observar que o material é um semiconductor. Para a superfície terminada em Ba o band gap, 4,79 eV, é direto no ponto Γ , para a superfície terminada em ZrO, o band gap, 4,68eV, é indireto entre os pontos $\Gamma - X$.
- Os átomos que mais contribuem para a banda de valência são do O e para a banda de condução, os de Zr.
- O funcional B3PW tem um bom desempenho quando seus resultados são comparados com resultados teóricos e experimentais.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES, CNPq, e UNESP. Todos os cálculos foram realizados no Laboratório de Simulação Molecular da Unesp de Bauru.

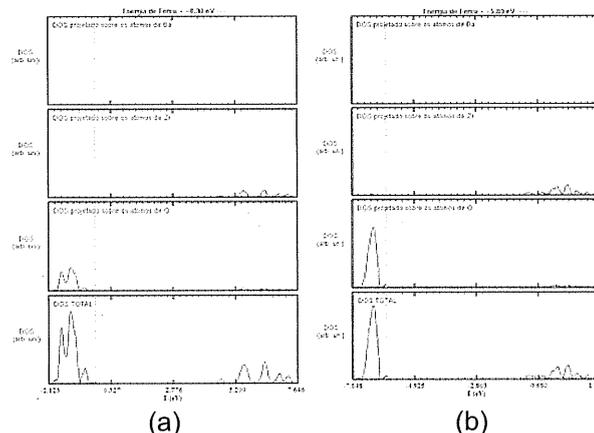


Figura 2. DOS para as superfícies terminadas em (a) Ba e (b) para a superfície terminada em ZrO.

¹ Erb, A., Walker, E., Flukiger, R., *Phys. C.*, **1996**, 258, 9.

² Heifets, E., Goddard, W. A., *Phys. Rev.* **2004**, B 69, 035408.

³ Stashans, A., Serrano, S., *Surf. Sci.* **2002**, 497

AB INITIO HIGHLY CORRELATED CONFORMATIONAL ANALYSIS STUDY OF 1,2-DIFLUORETHANE AND 1,2-DICHLOROETHANE:

Mauro L. Franco (PG)^{a,c}, Dalva E. C. Ferreira, (PG)^a, Hélio F. Dos Santos (PQ)^b, Wagner B. De

Almeida (PQ)^a

^aLQC-MM: Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular-Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Campus Pampulha, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brazil.

^bNEQC: Núcleo de Estudos em Química Computacional- Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Campus Universitário, Martelos, Juiz de Fora, MG, 36036-900, Brazil.

^cDCX: Diretoria de Ciências Exatas, Centro Universitário do Leste de Minas Gerais (UNILESTE-MG), Campus I Coronel Fabriciano, MG, 35170-056, Brazil.

*mauro@netuno.qui.ufmg.br

Keywords: Conformational population, *ab initio*, thermal energies, hindered rotation.

Introdução

The standard statistical thermodynamic formalism can be applied in chemistry with the interest in the prediction of macroscopic properties which are obviously related to the properties of individual atoms and molecules. The total energy of the system depends on the energy of constituent molecules; here this energy is represented in the thermodynamic partition function Q in the equation 1,

$$Q = \sum_i g_i \exp(-E_i / kT) \quad (1)$$

where g_i represent the energy levels degeneracy and the energy E_i represent the translational, vibrational, rotational, and electronic energies at the temperature T . The vibrational contribution is very important in the analysis of the thermodynamic properties. Pitzer and Gwinn^{1,2} tabulated the thermodynamic functions used in the partition function for some molecules, utilizing the harmonic approximation and higher approximations by anharmonic and internal rotation where the torsional potential can be expressed in terms of Fourier series.³

Resultados e Discussão

We have success in the case of ethane and 1,2-dichloroethane. The cause of the disagreement with experiment is not the level *ab initio* calculation employed, since we analyzed the behaviour of the methodology as a function of level of theory and size of the basis set and could guarantee that, by improving the level of calculation to a computational unreachable degree of sophistication, no significant variation of the conformational population would be observed. We may therefore conclude that the problem is with the treatment used for the vibrational low frequency modes. The theoretical model used in this work included anharmonicity corrections and a hindered rotation treatment which proved to be insufficient to describe the thermal energy correction for 1,2-difluorethane.

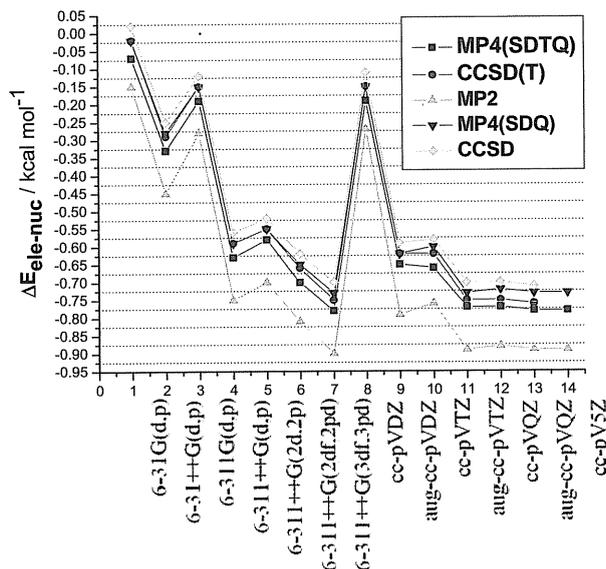


Figure 2- anti \rightarrow gauche relative energy ($\Delta E_{\text{ele-nuc}}$) variation for 1,2-difluorethane as a function of the level of calculation.

Conclusões

An adequate treatment of the low frequency modes, which may not be described as true harmonic oscillators, is required. The inclusion of anharmonic corrections and a treatment of low frequency modes as hindered-rotor ($\Delta G_{\text{T}}^{\text{Hind-Rot}}$) proved to be insufficient to improve the agreement with experiment regarding conformational population values, in the case of the 1,2-difluorethane. Therefore, a distinct partition function to treat the low frequency modes that are not true vibrations or free rotations, which can be adequate to describe the conformational population of substituted ethane and other alkane species must be found.

Agradecimentos

CNPq e FAPEMIG

¹K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **8**, 711 (1940).

²K. S. Pitzer and W.D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **10**, 428 (1942).

³W.J. Orville-Thomas, Ed., *Internal Rotation in Molecules* (John Wiley & Sons, London, 1974)

SIMULAÇÃO MONTE CARLO DA MISTURA NMF-DMSO

João M. Marques Cordeiro* (PQ), Antônio R. S. Alves Bosso (PG)

Departamento de Física e Química – Unesp – Ilha Solteira, Av. Brasil, 56, 15385-000, Ilha Solteira (SP) Brasil.
cordeiro@dfq.feis.unesp.br

Palavras Chave: Método Monte Carlo, peptídeos, meio não aquoso, NMF, DMSO.

Introdução

Tem se verificado recentemente que significativa atividade enzimática pode existir em meios outros que não aquosos. O estudo da enzimologia não-aquosa é de grande importância tanto por suas implicações em bioquímica de proteínas quanto pelo impacto em biotecnologia de moléculas biológicas como enzimas, por exemplo. É difícil começar investigando bio-moléculas reais, devido ao enorme esforço computacional que o estudo de tal sistema demanda. O sistema DMSO-NMF apresenta uma série de aspectos que o torna um ponto de partida natural para a investigação de sistemas peptídicos em solventes não aquosos. Neste trabalho apresentam-se resultados de propriedades termodinâmicas e estruturais da mistura de dimetilsulfóxido (DMSO) com N-metilformamida (NMF) e dos líquidos puros obtidos através de simulação computacional de Monte Carlo a 298 K no ensemble NpT.

Resultados e Discussão

O valor das propriedades termodinâmicas e estruturais obtidas concorda bastante bem com medidas experimentais para os líquidos puros. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode se concluir que a mistura de DMSO-NMF comporta-se praticamente de forma ideal. Nota-se que o acréscimo ou decréscimo de DMSO ou NMF na solução não proporciona contração e nem expansão de forma notável no volume molar da solução. O número de coordenação por molécula na mistura é igual a 1, o que indica a formação de dímeros NMF-DMSO na mistura. Um dos fatores mais notáveis que explica a idealidade da mistura é que na amida, NMF, existe formação de ponte de hidrogênio que desaparece com o aumento da concentração de DMSO na solução da mistura, surgindo outra ponte de hidrogênio entre o oxigênio do DMSO com o hidrogênio da NMF

de força similar. A partir da função de correlação radial de pares e da função do

número de vizinhos pode-se compreender que a NMF é mais organizada do que o DMSO, e que as interações intermoleculares são mais intensas na NMF, no entanto, o fato do DMSO ser mais polar explica também a idealidade da mistura desses solventes.

Conclusões

A mistura de DMSO-NMF comporta-se praticamente de forma ideal. Nota-se que o acréscimo ou decréscimo de DMSO ou NMF na solução não proporciona contração e nem expansão de forma notável no volume molar da solução. O número de vizinhos da mistura de DMSO-NMF é 1, o que leva a pensar na formação de dímeros. Um dos fatores mais notáveis que explica a idealidade da mistura é que na amida, NMF, existe formação de ponte de hidrogênio que desaparece com o aumento da concentração de DMSO na solução da mistura, surgindo outra ponte de hidrogênio entre o oxigênio do DMSO com o hidrogênio da NMF de força similar. A partir da função de correlação radial de pares e da função do número de vizinhos pode-se compreender que a NMF é mais organizada do que o DMSO, e que as interações intermoleculares são mais intensas na NMF, no entanto, o fato do DMSO ser mais polar explica também a idealidade da mistura desses solventes. A energia potencial calculada com a contribuição de cada energia potencial de pares, sendo uma soma dos potenciais de Lennard-Jones com o potencial de Coulomb, dá uma boa descrição da energética do sistema.

Agradecimentos

FAPESP (Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo)

MODELAGEM MECANÍSTICA DE REAÇÕES DE ADIÇÃO NUCLEOFÍLICA DE HF A R-CHO COM R = H, OH, CH₃, NH₂ E NO₂

Liana de S. Silva*(IC)¹, Tarsila G. Castro(IC)¹, Claudia F. Braga(PQ)¹, Regiane C.M.U. Araújo(PQ)¹, Otávio L. de Santana(PQ)², Antonio B. Carvalho(PQ)¹ and Mozart N. Ramos(PQ)³

¹Departamento de Química – Universidade Federal da Paraíba–58036-300-João Pessoa–PB-Brasil.

E-mail: ladyliana@gmail.com

²Unidade Acadêmica de Educação–Universidade Federal de Campina Grande–Campus de Cuité–PB–Brasil

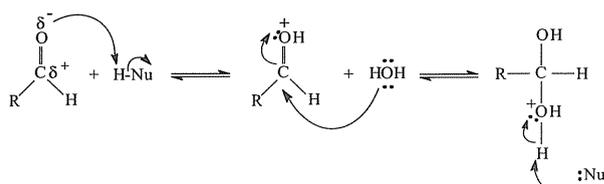
³Departamento de Química Fundamental- Universidade Federal de Pernambuco- 50739-901- Recife-PE-Brasil

Palavras-chave: Ligação de hidrogênio, DFT, mecanismos de reação.

Introdução

A ligação dupla carbono-oxigênio, C=O, presente em moléculas do tipo R-CHO, por ser planar, está sujeita a um ataque favorável, direcionado perpendicularmente acima ou abaixo do plano desse grupo. Isso faz com que o átomo de carbono, deficiente de elétrons, seja facilmente atacado por reagentes que contêm uma região de alta densidade eletrônica, denominados nucleófilos. Dessa forma, o átomo de oxigênio adquire uma carga parcial positiva, resultando em uma adição nucleofílica suscetível à catálise ácida.

A reação geral de adição nucleofílica à ligação dupla carbono-oxigênio é mostrada no esquema abaixo.



Utilizou-se a Teoria do Funcional da Densidade com os funcionais híbridos B3LYP e PBE1PBE e o conjunto de base 6-311++G(d,p). Foram averiguadas as informações termodinâmicas e cinéticas necessárias à compreensão dos mecanismos investigados.

Resultados e Discussão

Os parâmetros estruturais das espécies livres são afetados pela formação da ligação de hidrogênio. Neste estudo, o valor do incremento do comprimento de ligação do grupo C=O se mostrou menor para R=NH₂, $\delta r_{CO}=0,140$ Å, e maior para R=H, $\delta r_{CO}=0,165$ Å, considerando os cálculos DFT/PBE1PBE. O mesmo comportamento foi observado com o funcional B3LYP. Com respeito à espécie doadora de próton, HF, o menor incremento obtido correspondeu à espécie receptora de próton O₂N-CHO, $\delta r_{HF}=0,007$ Å, considerando ambos os funcionais, e o maior incremento foi obtido para

R=NH₂, $\delta r_{HF}=0,039$ Å para DFT/PBE1PBE e $\delta r_{HF}=0,037$ Å para DFT/B3LYP.

Os caminhos de reação obtidos considerando todas as espécies receptoras de próton mostraram-se semelhantes, alterando apenas os valores das energias envolvidas. Na Figura 1 pode ser visualizado o caminho de reação: O₂N-HCO + HF → [O₂N-HCO...HF] → O₂N-HCFOH.

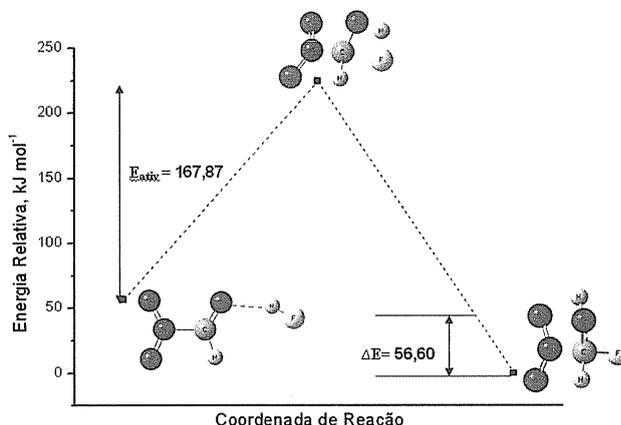


Figura 1: Gráfico ilustrando o caminho de reação O₂N-CHO + HF obtido através do cálculo DFT/PBE1PBE. Unidade de energia em kJ mol⁻¹.

Conclusões

❖ Na reação entre H₂N-CHO e HF, o efeito de ressonância contribui para a diminuição da reatividade entre essas espécies, comprovado pelo valor da energia intermolecular do complexo H₂N-CHO...HF.

❖ A reatividade dos compostos, do ponto de vista termodinâmico e cinético, depende de um conjunto de efeitos relativo a cada substituinte R considerado no estudo e, segue as respectivas ordens decrescentes:

Termodinâmico: NO₂ > NH₂ > OH > H > CH₃.

Cinético: OH > NO₂ > H > CH₃ > NH₂.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro das agências CNPq, CAPES e FAPESQ/PB.

CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL PARA O ESTADO FUNDAMENTAL DA MOLÉCULA DO CF₃CL NEUTRA E CARREGADA.

*Janaina de L. Pereira^(IC), Vanessa C. de Medeiros^(IC), Silmar A. do Monte^(PQ), Regiane C. M. U. Araújo^(PQ), Elizete Ventura^(PQ)

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba 58036-300, João Pessoa PB. E-mail: janinaufpb@yahoo.com.br

Palavras Chave: CFC, ozônio, DFT, MP2, dissociação.

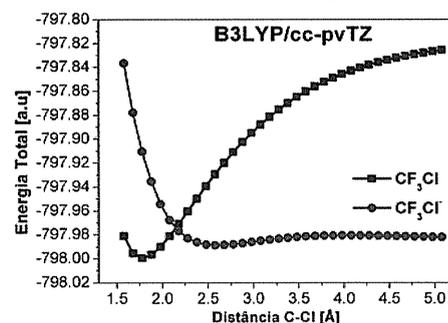
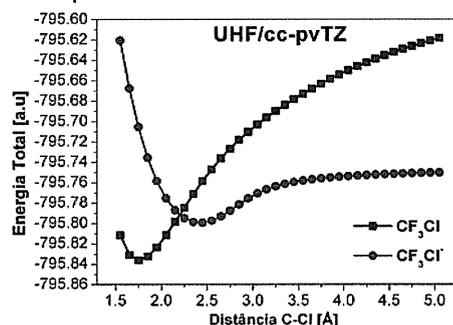
Introdução

A presença do ozônio na estratosfera é fundamental para a manutenção da vida na Terra, já que o mesmo bloqueia eficientemente a radiação UV mais perigosa para os seres vivos. Desde o início dos anos 80 foi-se observando uma diminuição alarmante da concentração de O₃ na atmosfera, devido à ação de compostos orgânicos derivados de clorofluorcarbonetos (CFCs)¹. O mecanismo pelo qual os CFCs degradam o O₃ consiste simplesmente na transformação de O₃ em oxigênio pela ação do Cl atômico². O conhecimento da estrutura eletrônica dos CFCs pode levar a alternativas que visem diminuir seu poder destrutivo. Como exemplo, temos o importante resultado que a decomposição dos respectivos ânions dos CFCs envolvem barreiras de dissociação (térmica) bem menores, quando comparada às respectivas espécies neutras, pois resultam da ocupação de um orbital σ^* referente à ligação C-Cl³. Além de a dissociação por bombardeamento de elétrons gerar íons cloreto, muito menos danosos que o cloro atômico, a mesma parece possuir seções de choque bem maiores que as correspondentes à fotólise das moléculas neutras⁴. Tal resultado levanta a hipótese de se utilizar elétrons para destruir moléculas de CFC na atmosfera. Neste trabalho investigamos a curva de energia potencial para o estado fundamental para a reação $\text{CF}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CF}_3 + \text{Cl}$ considerando a liberação do cloro e do cloreto. Os cálculos foram realizados utilizando os métodos HF, DFT (B3LYP e PBE1) e MP2 com as bases cc-pVxZ e aug-cc-pVxZ (X=D,T,Q). Utilizamos o programa Gaussian 98.

Resultados e Discussão

Nas figuras abaixo são mostrados os resultados UB3LYP e UHF, com a base cc-pVTZ, para a curva de energia potencial ao longo da ligação C-Cl para molécula do CF₃Cl neutra e carregada. Para cada ponto da curva da espécie neutra foi mantida constante a distância C-Cl e otimizado os demais parâmetros geométricos. Os cálculos para molécula carregada foram feitos utilizando a mesma geometria da neutra. O objetivo era comparar o perfil da curva para as duas moléculas e a dependência deste com o método e a base. Conforme pode ser visto, o método HF falha completamente na dissociação

levando inclusive a existência de uma estrutura de mínimo para a molécula do CF₃Cl⁻. Este artifício devido a falta de correlação eletrônica do HF desaparece quando os métodos correlacionados DFT e MP2 são utilizados. A barreira do CF₃Cl⁻ também desaparece com o aumento da base.



Conclusões

A barreira de dissociação para saída do íon cloreto do CF₃Cl⁻ é bem menor que da espécie neutra. O uso de métodos correlacionados e bases extensas é de fundamental importância para correta descrição da curva de energia potencial.

Agradecimentos

UFPB, CNPq, CAPES, FAPESQ.

¹ Stratospheric Ozone 1993, United Kingdom Stratospheric Ozone Review Group. Fifth report. HMSO, London (1999).

² M. J. Molina, F.S. Rowland *Nature* **1974**, 249, 810.

³ M. Yen, P. M. Johnson, M. G. White, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 126.

⁴ N. Komiha, O. K. Kabbaj, M. Lhamyani-Chraïbi, *J. Fluorine Chem.*, **2001**, 108, 177.

β -CICLODEXTRIN AS A MOLECULAR CARRIER FOR MEGAZOL. A STUDY PERFORMED BY MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS AND ^1H NMR SPECTROSCOPY.

Ernesto R. Caffarena^{*1} (PQ), Edson F. da Silva²(PQ), Fabiane R. Rebello ²(IC), Samir A. Carvalho ²(PQ)
(ernesto@fiocruz.br)

1) Programa de Computação Científica (PROCC)

2) Instituto de Tecnologia em Fármacos - Far-Manguinhos, Laboratório de Síntese IV
Fundação Oswaldo Cruz, Manguinhos, 21041-250, Rio de Janeiro, RJ, Brazil;

Keywords: β -cyclodextrin, Inclusion complex; Megazol, Chagas' disease, Nuclear magnetic resonance, Molecular Dynamics

Introduction

Megazol (2-amino-5-(1-methyl-5-nitro-2-imidazolyl)-1,3,4-thiadiazol), synthesized in 1960 [1], presented a great antiprotozoan and antibacterial activities [2]. Several articles reported a high efficiency against *T. cruzi* [3, 4], the etiological agent of Chagas' disease. This illness affects 16–18 million people in Latin American resulting in around 50,000 annually. Megazol and its derivatives may be efficient trypanocidal agents. However, a general problem with these molecules is their poor aqueous solubility and thereby poor bioavailability, which becomes a frequent problem for drug delivery.

On the other hand, cyclodextrin (CD) molecules appear to be excellent carriers of small compounds due to their physicochemical features. CDs, are cyclic oligosaccharides with a hydrophobic central cavity and hydrophilic surface. The most usual forms are α -, β -, γ -CD constructed from six, seven or eight (α -1,4-linked) glucopyranose units, respectively. The formation of a complex of hydrophobic substrates within the cavity of cyclodextrins generally improves their aqueous solubility and stability, facilitating the biological absorption of the target molecule, thereby increasing the bioavailability.

In this work, we report the formation of α -cyclodextrin/megazol complexes, through molecular modeling and ^1H NMR spectroscopy at various molar ratios (1:1/2, 1:1 and 1:2). NMR spectroscopy results indicate the successful formation of the complex and the spontaneous inclusion of megazol within the cavity of cyclodextrin was confirmed by molecular dynamics simulations.

Results and Discussion

Direct evidence for the formation of the inclusion complex with megazol inside the α -cyclodextrin cavity can be obtained through the investigation of specific ^1H -NMR shifts of the inner protons. The significant displacements of chemical shifts (upfield) for H-3 and H-5 α CD atoms, confirmed that α -cyclodextrin and megazol form an inclusion complex. The inclusion of megazol in the α CD was also confirmed by molecular dynamics. During the 10 ns

simulation time we observed the formation of megazol / α -cyclodextrin complexes for all the studied molar ratios.

The formation of the stable 2:1 complex has been confirmed by both applied techniques and indicates that the cyclodextrin basket can complex with two megazol molecules.

The relative ligand binding free energies values (ΔG) show that thermodynamically the sequence of probabilities to be 1:1 complex > 2:1 > 1:2 complexes. Although the 1/2:1 complex is structurally very stable and the megazol remains inside the α CD basket all the time, the intensity of the interactions between charged and polar megazol groups with solvent is weakened, which results in a higher absolute ligand binding free energy.

Conclusions

We have used ^1H NMR spectroscopy and molecular dynamics to analyze the binding of megazol and α -cyclodextrin in aqueous solution at the different guest: host ratios of 1/2:1, 1:1 and 2:1. The significant (upfield) chemical shifts of the inner-most α CD protons, H-3 and H-5, confirmed the formation of inclusion complexes. The formation of the 1:1 complex was calculated from values of the relative free energy of binding to be the most favorable. The least thermodynamically probable of the three complexes studied is the 1/2:1 complex, but it is still structurally stable. A strong intermolecular hydrogen bond network between cyclodextrin moieties enables the megazol to be maintained inside the channel of the head-to-head binary system.

Acknowledgments

This work was supported by the Fundação Oswaldo Cruz.

1. Asato, G., Berkelhammer, G. J. Med. Chem. **1972**, 15, 1086.
2. Lages-Silva, E., Filardi, L.S., Brener, Z., Mem. Inst. Oswaldo Cruz **1980**, 85, 401
3. Filardi, L.S., Brener, Z. Ann. Trop. Med. Parasitol. **1982**, 76, 293.
4. Urbina, J.A., Docampo, R. Trends Parasitol. **2003**, 19, 495.
5. Ferreira, R.C., Ferreira, L.C.: Mutat. Res. **1986**, 171, 11015.

ESTUDO TEÓRICO DO METABOLISMO OXIDATIVO DO ÁCIDO SALICÍLICO.

Rosivaldo dos Santos Borges^{1*} (PG), José Luiz Martins do Nascimento¹ (PQ), Cláudio Nahum Alves² (PQ). e-mail: rosborg@ufpa.br.

¹Curso de Pós-Graduação em Neurociências e Biologia Celular, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa 01. 66075-110. Belém, PA, Brasil.

²Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa 01. 66075-110. Belém, PA, Brasil.

Palavras Chave: ácido salicílico, metabolismo, DFT, citocromo P-450.

Introdução

A aspirina (ácido acetilsalicílico) é o analgésico, antitérmico e antiinflamatório mais consumido no mundo. Apresenta a hidroxila fenólica acetilada, que é hidrolisada ao ácido salicílico (AS) por esterase no tubo gastrointestinal, fígado e soro¹.

O metabolismo oxidativo do AS através do citocromo P-450 (Cit P-450) e radical hidroxil (HO^\bullet) durante a peroxidação lipídica é importante para o entendimento de mecanismo de ação e resistência terapêutica aos salicilatos².

A teoria do funcional da densidade (DFT) usando B3LYP/6-31G*, empregada na obtenção do potencial de ionização (PI), calculado pela energia da molécula ionizada menos a energia da molécula neutra e a densidade de spin, pode explicar as diferenças na formação destes produtos.

Resultados e Discussão

O mecanismo de oxidação do AS proposto na Figura 1, ocorre pela abstração de um elétron via HO^\bullet ou Cit P-450, formando cátion radical e anion hidroxila. A reação do cátion radical na posição 5 com o Cit-OH produz o ácido 2,5-dihidroxibenzoico (2,5-DHBA) e a recombinação nas posições 3 e 2 com outro HO^\bullet , gera o ácido 2,3-dihidroxibenzoico (2,3-DHBA) e catecol, respectivamente.

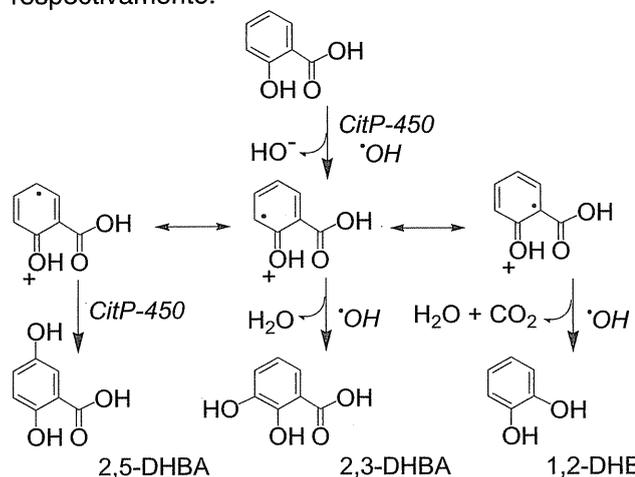
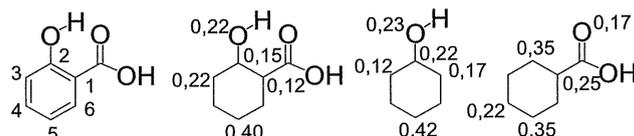


Figura 1. Estrutura, reações do ácido salicílico e formação de derivados hidroxilados.

A abstração inicial de elétron para o AS, fenol e ácido benzóico, usados para comparar a influência dos grupos fenol e ácido carboxílico é 194,4, 190,8 e 214,6 kcal/mol, mostrando que substituinte elétron-doador (hidroxila), decresce o PI e grupo elétron-atraente (carbonila), aumenta o PI.

O cálculo de densidade de spin para os cátions radicais (Figura 2), mostram maior contribuição no ácido salicílico do O₇ fenólico (22%), C₁ ligado ao grupo carbonila (12%), carbono C₂ ligado ao grupo hidroxila (15%), carbono C₃ (22%) e carbono C₅ (40%). Na molécula do fenol as contribuições no O₇ fenólico (23%), carbono C₁ (17%), carbono C₂ (22%), carbono C₃ (12%) e carbono C₅ (42%). Enquanto que para o ácido benzóico as contribuições de carbono C₁ (25%), carbono C₂ (35%), carbono C₄ (22%) e carbono C₅ (35%).

Figura 2. Estrutura, numeração e cálculo de densidade de spin para o ácido salicílico e compostos relacionados.



Os resultados indicam que a posição 5 contribui mais na estabilização do elétron desemparelhado sendo o ponto de maior reatividade no metabolismo oxidativo destas moléculas e que o grupo hidroxila fenólica apresenta maior influência na reatividade química, potencial de ionização e distribuição de spin, em relação ao grupo carbonila ácido.

Conclusões

Os resultados mostraram que a densidade de spin e o PI explicam a biotransformação oxidativa do ácido salicílico e a hidroxilação regioseletiva para a formação do ácido 2,5-DHBA via Cit P-450 e dos demais produtos via radical livre hidroxil durante a peroxidação lipídica.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao FUNTEC-SECTAM, a FINEP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Coudray, C.; Favier, A. *Free Rad. Biol. & Med.* **2000**, *29*, 1064.
Blackburn, A.C.; Doe, W.F.; Buffinton, G.D. *Free Rad. Biol. & Med.* **1998**, *25*, 305.

RELAÇÃO ESTRUTURA E ATIVIDADE DE DERIVADOS ACIL-ÉTER DO PARACETAMOL.

Rosivaldo dos Santos Borges^{1*} (PG), José Luiz Martins do Nascimento¹ (PQ), Cláudio Nahum Alves² (PQ). e-mail: rosborg@ufpa.br.

¹Curso de Pós-Graduação em Neurociências e Biologia Celular, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa 01. 66075-110. Belém, PA, Brasil.

²Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, Av. Augusto Corrêa 01. 66075-110. Belém, PA, Brasil.

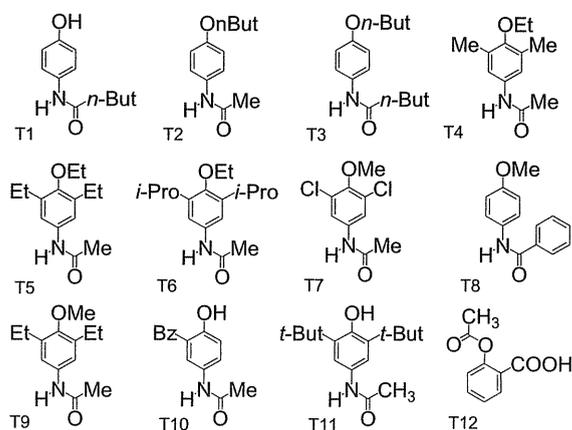
Palavras Chave: paracetamol, derivados, PM3, atividade biológica.

Introdução

O mecanismo de ação do paracetamol está baseado na inibição da prostaglandina endoperóxido sintase (PGES).¹ O uso terapêutico é seguro para humanos, mas em doses altas desenvolve hepatite e óbito em poucos dias.²

Os derivados da Figura 1 foram usados no estudo de relação estrutura e atividade qualitativa (SAR). Os valores experimentais medidos pelo número de contorções induzidas por ácido acético, realizados por Duffy *et al.* (2001)³, foram correlacionados com as propriedades físico-químicas obtidas pelo método semi-empírico PM3.

Figura 1. Compostos derivados éteres e fenóis do paracetamol.



Resultados e Discussão

Os resultados teóricos mostram que a molécula mais ativa T11, tem menor valor de módulo para o HOMO de -8,27 eV em comparação com a aspirina (-9,93 eV) (Tabela 1), sendo que este parâmetro eletrônico apresentou o maior valor de correlação com a atividade antiinflamatória ($R = 0,71$). Enquanto que o parâmetro de solubilidade apresentou uma correlação menor quando comparado com os valores de logaritmo de partição (LogP) de $R=0,49$ e a energia de hidratação (EH) de $R=0,13$ (Tabela 2).

Os grupamentos alquílicos substituídos que mais influenciaram os valores de HOMO são os grupos presentes nas posições 3 e 5 do anel aromático, em relação ao grupo amida e éter. Os grupos mais volumosos mostraram maior contribuição.

Tabela 1. Propriedades dos derivados éteres e fenóis.

Derivados	AB	HOM O	LUM O	EH	LogP
T1				-	
	0.00024	-8.52	0.18	9.37	2.03
T2				-	
	0.00034	-8.65	0.2	3.38	1.85

T3					
	0.00021	-8.45	0.25	2.15	3.27
T4				-	
	0.00019	-8.35	0.07	2.14	1.92
T5				-	
	0.00051	-8.76	0.1	1.01	2.71
T6				0.04	3.37
T7				-	
	0.00011	-8.55	-0.17	3.18	2.02
T8				-7.1	2.56
T9				-	
	0.00037	-8.81	0.1	1.56	2.37
T10				-	
	0.00014	-8.69	0.18	8.86	2.69
T11				-	
	0.000049	-8.27	0.27	1.31	3.87
T12				-	
	0.00094	-9.93	-0.68	7.91	1.24

A presença do grupo fenol mostrou maior importância, possivelmente pela interação com o radical tirosil 385 da PGES, através de doação de elétron ou hidrogênio.⁴

Tabela 2. Matriz de correlação entre atividade analgésica e propriedades físico-químicas de derivados do paracetamol.

	AB	HOM O	LUM O	EH	LogP
AB	1				
HOM O	0,71	1			
LUMO	0,52	0,62	1		
EH	0,13	0,28	0,41	1	
LogP	0,49	0,52	0,52	0,48	1

Conclusões

Os resultados indicam que a introdução de grupos volumosos apesar de alterar a solubilidade, o caráter nucleofílico do HOMO governa a interação com PGES. Os trabalhos prosseguem com cálculos de DFT e modelos de regressão linear múltipla.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao FUNTEC-SECTAM, a FINEP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Bessem, J.G.M.; Vermeulen, N.P.E. *Critical Reviews in Toxicology* **2001**, 31-,: 55.

Thomas, S.H. *Pharmacology & Therapeutics*. **1993**, 91,120.

Duffy, J.R.; Dearden, J.C.; Rostron, C. *Pharm. & Pharmacol.*, **2001**, 53, 1505.

Kulmacz, R.J., Palmer, G.; Tsai, A.L. *Mol. Pharmacol.* **1991**, 883.

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE ESPECTROS DE ABSORÇÃO OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E TEORICAMENTE (TDDFT) PARA MOLÉCULA DE ALQ₃.

Flávia P. Rosselli ^{1*} (PQ), Welber G. Quirino ¹ (PQ), C (PQ), Luís G. Dias ³ (PQ), Marco Cremona ⁴ (PQ), Rodri
* fprosselli@inmetro.gov.br

¹ DIMAT - Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacion. INMETRO, Duque de Caxias, RJ.

² DIMAT (INMETRO), e Departamento de Química, Universidade

³ Departamento de Química, Universidade de São Paulo, USP-F

⁴ DIMAT (INMETRO), e Laboratório de Optoeletrônica Molecul. Janeiro, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ.

⁵ DIMAT (INMETRO), e Instituto de Física, Universidade Federal

⁶ DIMAT (INMETRO) e Laboratório de Superfícies e Filmes Finos

Palavras Chave: Alq₃, TDDFT, absorção.

Introdução

LED (*Light-Emitting Diode*, diodo emissor de luz) é um diodo semicondutor capaz de emitir luz quando uma corrente elétrica passa por ele (eletroluminescência). No LED, o material semicondutor deve ser dopado com impurezas de forma a se obter a junção p-n. Já nos LEDs orgânicos (OLEDs) não há materiais dopados, mas sim compostos orgânicos (de natureza molecular) constituindo as camadas tipo-n (injetora de elétrons) e tipo-p (injetora de buracos). O material orgânico injetor de elétrons (e emissor de luz) mais utilizado até hoje nos OLEDs é a Alq₃. Neste trabalho, foram obtidas as energias de transição para a Alq₃ utilizando cálculos teóricos, as quais foram comparadas com o espectro de absorção obtido experimentalmente.

Resultados e Discussão

Para os cálculos, foi utilizado o método TDDFT com o funcional B3LYP em combinação com as funções de base 6-31G(d,p) e LANL2DZ (a base LANL2DZ foi utilizada para descrever o átomo de Al enquanto a 6-31G(d,p) foi utilizada para os demais átomos da molécula). A molécula foi otimizada com o funcional PBEPBE no mesmo esquema de funções de base.

Os resultados mostram que os cálculos teóricos obtidos com o esquema acima estão muito próximos do experimental, conforme indica a figura abaixo. Os picos teóricos são observados em 195, 242 e 439 nm, enquanto os picos experimentais são observados em 198, 260 e 382 nm, respectivamente.

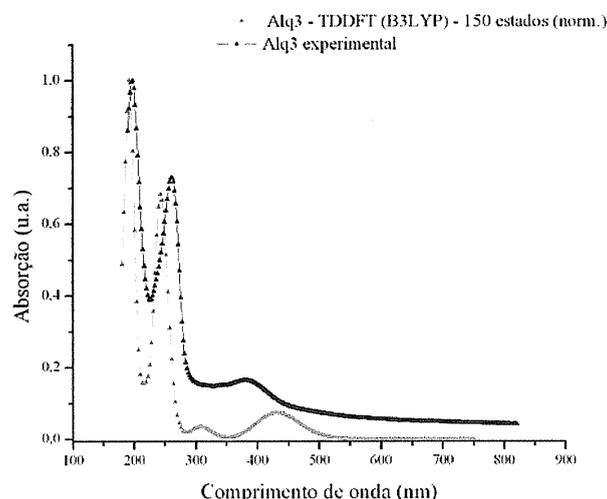
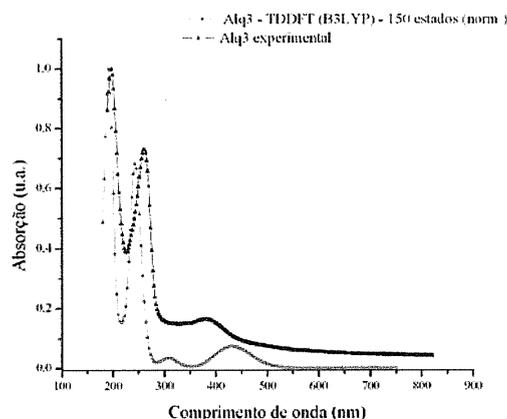


Figura 1. Gráficos de absorção teórico e experimental para Alq₃.

Conclusões

Os resultados teóricos obtidos com o método TDDFT (aplicado com o funcional B3LYP e bases 6-31G(d,p) e LANL2DZ) para a Alq₃ reproduziram bem o espectro de absorção obtido experimentalmente.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento dado ao projeto.

¹ Hopkins, T. A. et al., *Chem. Matter.* **1996**, 8, 344.

² Humbs, W. et al., *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 304, 10.

³ Hunga, L. S. and Chenb, C. H., *Mater. Sci. Eng., A* **2002**, 39, 143.

NOVO CONJUNTO DE BASE DESENVOLVIDO PARA ÁTOMOS DE H, LI, BE, B, C, N, O E F: PRIMEIROS TESTES COM FUNCIONAL BLYP DA DFT.

Flávia Pirola Rosselli ^{1*} (PQ), Moacyr Comar Junior ² (PQ), Albérico Borges Ferreira da Silva ³ (PQ)
* fprosselli@inmetro.gov.br

¹ DIMAT - Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, INMETRO, Duque de Caxias, RJ.

² Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, UFAM, Manaus, AM.

³ Departamento de Química e Física Molecular, DQFM, Universidade de São Paulo, USP-IQSC, São Carlos, SP.

Palavras Chave: novo conjunto de base, DFT, BLYP.

Introdução

Cálculos *ab initio* utilizam comumente a aproximação LCAO (*linear combination of atomic orbitals*), que é a combinação linear, ou superposição quântica, de orbitais atômicos. Mais corretamente falando, orbitais atômicos (ou moleculares) são escritos como combinação linear de funções de base, as quais são funções monoelétrônicas centradas nos núcleos dos átomos constituintes da molécula. As primeiras aproximações para orbitais atômicos foram feitas por Slater, baseadas nos orbitais hidrogenóides. Com o tempo, orbitais tipo Slater (STO) foram substituídos por orbitais gaussianos (GTO); funções gaussianas representam grande economia computacional em razão da facilidade de se calcular com elas certas integrais ^[1,2]. De forma a dar maior flexibilidade às funções de base na descrição dos orbitais atômicos, podem ser acrescentadas a elas outras funções como polarizações e difusas. Neste trabalho são apresentados resultados de energia total obtidos com uma nova base desenvolvida para os átomos de H, Li, Be, B, C, N, O e F. As energias totais são comparadas a valores de afinidade eletrônica e energia de ionização obtidos experimentalmente ^[3]. A nova base foi testada por enquanto com o funcional BLYP da DFT. A efeito de comparação do desempenho da nova base, foram testadas com o mesmo funcional as bases aug-cc-pV5Z, cc-pVQZ e 6-311G(3df,3pd), sendo estas bases maiores e mais dispendiosas computacionalmente.

Resultados e Discussão

Para energia de ionização, os resultados apresentados pela base nova e pelas demais bases comentadas são todos muito próximos. Já para a afinidade eletrônica os resultados são menos próximos entre elas e os resultados mostrados pela base nova são consideravelmente superiores às demais bases testadas.

Tabela 1. Resultados obtidos com a nova base e com a base aug-cc-pV5Z em comparação com valores de afinidade eletrônica (A) e energia de ionização (I) obtidos experimentalmente ^[3]

	Aug-cc-pV5Z		Nova Base		I exp. [3]	A exp. [3]
	I	A	I	A		
H	13.549	0.881	13.548	0.479	13.598	0.754
Li			5.529	0.421	5.392	0.618
Be			8.977	-1.441	9.323	
B	8.629	0.468	8.626	0.201	8.298	0.280
C	11.403	1.367	11.401	1.092	11.260	1.262
N	14.501	0.398	14.500	-0.022	14.534	
O	14.153	1.839	14.141	1.458	13.618	1.461
F	17.705	3.681	17.695	3.327	17.423	3.401

* a base aug-cc-pV5Z não está parametrizada para os átomos de Li e Be; e não há afinidades experimentais para os átomos de Be e N.

Conclusões

Considerando cálculos de energia de ionização e afinidade eletrônica, os quais envolvem energias totais de espécies neutras, catiônicas e aniônicas, tem-se que a nova base testada foi superior às demais testadas, sendo que a segunda melhor base foi a aug-cc-pV5Z. Porém, a nova base tem a vantagem de ser menor que a aug-cc-pV5Z, o que representa grande economia de tempo computacional. A nova base, em termos de tamanho e número de funções de polarização, assemelha-se mais à 6-311G(3df,3pd), sendo que os resultados apresentados em relação a esta base foram muito superiores!

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e CAPES pelo financiamento dado ao projeto.

¹ Levine, I. *Quantum chemistry*. 4.ed. New Jersey, Prentice Hall, 1991.

² Szabo, A., Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publication, 1996.

³ *HANDBOOK of chemistry and physics*. Boca Raton, Florida, CRC Press, 2003-2004

ESTUDO DFT DA ADSORÇÃO DO METANO, MONÓXIDO DE CARBONO E HIDROGÊNIO EM AGLOMERADOS DE Rh₁₀

Julia Viegas Rymer^{1*} (IC), José Walkimar de M. Carneiro² (PQ), Fábio Barboza Passos³ (PQ) e Mauricio Tavares de M. Cruz⁴ (PG)

¹Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense - UFF

²Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense - UFF

³Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense - UFF

⁴Pós-Graduação em Química Orgânica, Universidade Federal Fluminense - UFF

julia.rymer@hotmail.com

Palavras Chave: DFT, hidrogênio, metano, monóxido de carbono, ródio

Introdução

Nos últimos 20 anos, o hidrogênio tem sido muito utilizado em processos de refino de petróleo. O principal processo industrial de produção de hidrogênio é a reforma catalítica a vapor, cujo custo corresponde a 60 a 70% do total dos custos dos processos de refino. Portanto, a utilização de sistemas catalíticos mais eficientes e/ou a otimização dos sistemas tradicionais é fundamental. Os metais do grupo VIII são ativos para a reação de reforma, dentre eles, o níquel é o mais utilizado industrialmente pelo seu baixo custo. Porém, este é mais suscetível a desativação, despertando interesse no estudo de catalisadores a base de ródio devido a este exibir maior velocidade de reforma a vapor¹ e tendência a inibir a formação de coque.² Neste trabalho, através de métodos de química computacional, são estudadas as formas de adsorção do metano, monóxido de carbono e hidrogênio sobre um aglomerado de Rh {111}, com objetivo de investigar os mecanismos envolvidos na conversão do metano a gás de síntese.

Resultados e Discussão

O método B3LYP/LANL2DZ foi utilizado para otimizar as moléculas de CH₄, CO, H₂ sobre um aglomerado fixo de Rh {111} contendo 10 átomos, construído a partir dos parâmetros do "bulk" (Rh-Rh=2.69Å). Testamos vários estados de spin do Rh₁₀ e o estado S=9 apresentou mais baixa energia. Os parâmetros geométricos, eletrônicos e de energia estão agrupados na tabela 1.

Tabela 1. Modo de adsorção; energia absoluta (hartree); energia de adsorção calculada e experimental (kcal.mol⁻¹) e carga total no metal (e⁻).

	modo	-E _{abs}	-E _{ads}	-Exp	q _{total} (Rh)
CH ₄	*	1135.6545	0.37	6.00 ³	-0.029
CO	atop	1208.4738	35.47	38.01 ⁴	+0.149
H ₂	*	1096.3188	3.12	6.40 ⁵	-0.156

*não adsorve.

Otimizamos, também, CO e H₂ dissociados sobre o aglomerado de Rh₁₀. A energia absoluta encontrada para o CO dissociado é aproximadamente 72 kcal.mol⁻¹ mais alta do que para o CO molecular adsorvido. No entanto, para o hidrogênio, a forma dissociada

apresenta energia 1.25 kcal.mol⁻¹ mais baixa que a forma molecular adsorvida.

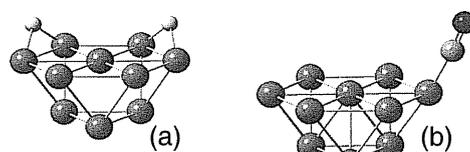


Figura 1: modo preferencial para a adsorção em Rh₁₀: (a) hidrogênio dissociado, bridge; (b) CO molecular; atop.

Nossos resultados apontam para o modo de adsorção "bridge" como preferencial para o hidrogênio dissociado (figura 1(a)). A forma "hollow-fcc" converge para a forma "bridge", enquanto a forma atop apresentou problemas de convergência com o método utilizado. Já o CO adsorve na forma atop (figura 1(b)) com energia de 35.47 kcal.mol⁻¹. Este resultado está de bom acordo com o calor de adsorção experimental obtido por Hopstaken e colaboradores. Os Cálculos para a adsorção do metano dissociado sobre o aglomerado Rh₁₀ estão em andamento, porém o resultado já obtido indica que o CH₄ não adsorve na forma molecular (E_{ads} = - 0.37 kcal.mol⁻¹, Tabela 1).

Conclusões

A diferença entre as energias absolutas da forma molecular e dissociada para o CO é grande o suficiente para concluirmos que a adsorção molecular é preferencial, ocorrendo na forma "atop" com energia de 35.47 kcal.mol⁻¹. Já para o H₂, esta diferença não é significativa (1.25 kcal.mol⁻¹), não sendo possível que o DFT possa distinguir entre as formas preferenciais de adsorção. Porém, tanto para o H₂ quanto para o CH₄ molecular, as energias de adsorção obtidas foram muito baixas, indicando que estes não são adsorvidos.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPERJ

¹ Ayabe, S. ; Omoto, H. ; Utaka, T. ; Kikuchi, R. ; Sasaki, K. ; Teraoka, Y. ; Eguchi, K. Appl. Catal. 241, 2003, 261.

² Mizuno and Nakajima T. , J. Chem. Eng. Japan 35, 2002, 485.

³ C.W. Robert (editor-in-chief), CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, 1985-1986, F174

⁴ Hopstaken, M. J. P.; Niemantsverdriet, J. W. J. Chem. Phys.2000, 113, 5457

⁵ Shustorovich, E. Adv.Catal. 37, 1990, 101.

ESTUDO COMPUTACIONAL DA INFLUÊNCIA DA SOLVATAÇÃO EM PROTOPORFIRINA COMPLEXADA COM Fe^{2+}

Teobaldo Guizado ^{(1)*} (PG), Samuel Pita ⁽²⁾ (PG), Sonia Louro ⁽¹⁾ (PQ), Pedro Pascutti ⁽²⁾ (PQ)

¹⁾ Departamento de Física / Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

²⁾ Laboratório de Modelagem e Dinâmica Molecular / Inst. de Biofísica Carlos Chagas Filho / Univ. Federal de Rio de Janeiro

* teobaldo.ricardo@fis.puc-rio.br

Palavras Chave: Protoporfirina IX, Grupo heme, Dinâmica Molecular, Ferro – porfirinas, solvatação, Protoporfirina IX

Introdução

A Dinâmica Molecular (DM) de heme-proteínas tem sido amplamente estudada em termos de solvatação e hidratação¹ as quais permitem determinar as camadas de hidratação, a relação estrutura-solvente, hidrofobicidade, estabilidade e possíveis formações de ligações de hidrogênio. Nesse sentido um estudo de DM com protoporfirina-IX (PPIX) complexada com Fe^{2+} (PPIX- Fe^{2+}) em solvente explícito foi realizado usando o pacote Gromacs². A topologia usada na PPIX- Fe^{2+} foi a parametrização para o grupo heme do campo de forças Gromos96. A caracterização eletrônica da PPIX foi realizada usando o pacote Gamess, com o formalismo Chelpg e o site PRODRG para o restante da parametrização. As simulações executaram-se num tempo de 10 ns com tratamento eletrostático PME e temperatura de 310 K no meio aquoso. Para avaliar os efeitos do solvente sobre as porfirinas foi usada a função de distribuição radial $g(r)$ para identificar as regiões hidrofóbicas e hidrofílicas. O objetivo deste trabalho é fazer um estudo comparativo de solvatação entre PPIX- Fe^{2+} e PPIX para melhor compreender a interação dessas porfirinas com proteínas.

Resultados e Discussão

O comportamento claramente hidrofóbico da PPIX- Fe^{2+} e da PPIX é demonstrado na esquerda e direita respectivamente da Fig.1. Na PPIX- Fe^{2+} são observadas duas regiões distintas: uma completamente hidrofóbica, composta pelos grupos aromáticos em torno do átomo de ferro, e outra hidrofílica, composta pelas cadeias laterais em torno do anel, Fig. 2. No caso do Fe^{2+} pode-se observar na Fig 2. a formação de 3 camadas de hidratação em torno do íon Fe^{2+} : a primeira delas a uma distancia de 1,8Å o que indicaria uma possível coordenação do Fe^{2+} com átomos de oxigênio da água. A Fig. 2 mostra o comportamento hidrofílico dos grupos carboxila nas extremidades da molécula. Nas regiões em torno dos oxigênios da porfirina observam-se acúmulos de moléculas de água representados por três camadas de solvatação: a primeira a uma distancia de 1.8 Å o que indica a formação de ligações de hidrogênio nessa região,

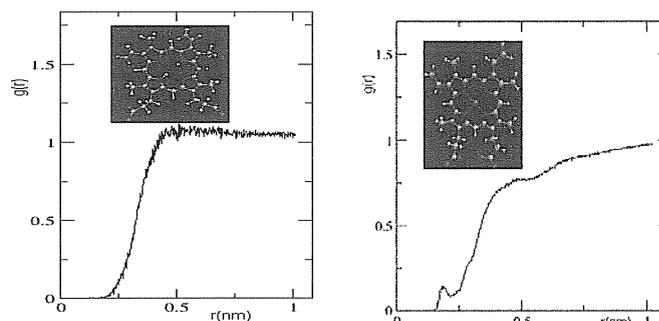


Fig. 1 Esquerda (PPIX- Fe^{2+}), Direita (PPIX), $g(r)$ medido desde o centro de massa das porfirinas mostrando o comportamento geral hidrofóbico.

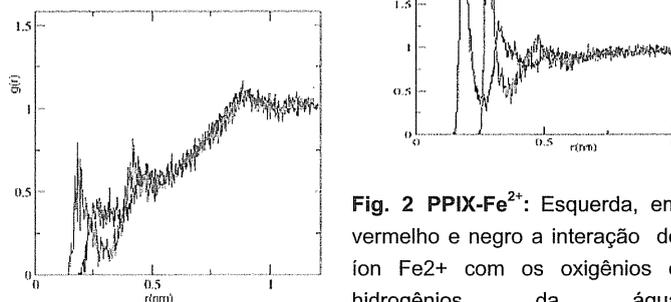


Fig. 2 PPIX- Fe^{2+} : Esquerda, em vermelho e negro a interação do íon Fe^{2+} com os oxigênios e hidrogênios da água respectivamente. Direita, em vermelho e negro a interação dos oxigênios da porfirina com os oxigênios e hidrogênios da água respectivamente.

Conclusões

A demonstração do caráter hidrofóbico das porfirinas e seu comportamento não homogêneo com respeito a sua afinidade pela água e averiguado a traves dos resultados de DM. O caráter hidrofóbico determina-se pela presença do anel porfirínico, o que determina a inserção das moléculas nos bolsões hidrofóbicos de proteínas.

Agradecimentos

A CNPq pela bolsa de posgraduação do autor.

¹ V. Lounnas, B. M. Pettitt and G. N. Phillips, Jr, Biophys. J., 1994, 66, 601-604

² Berendsen, H., D. Spoel, and R. Drunen. 1995. GROMACS 3.1.4. Comput. Phys. Commun. 91:43-56

ESTUDO DOS DÍMEROS $\text{CH}_N\text{Cl}_{4-N}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($N = 1, 2, 3$)

Guilherme P. Silva¹(IC), José R. dos S. Politi¹(PQ)

**guipaivas@gmail.com*

1- Laboratório de Química Computacional, Instituto de Química – UnB, Brasília-DF, Brasil

Palavras Chave: clorometanos, clorofórmio, ligações de hidrogênio, dímeros, *ab initio*

Introdução

A ligação de hidrogênio representa um assunto chave na química, física e biologia. Ela é, por exemplo, a principal responsável pela estrutura e propriedades da água. Além disso, as ligações de hidrogênio representam também um fator essencial na determinação da estrutura, propriedades e funções de biomoléculas. Essa ligação intermolecular se forma entre um hidrogênio deficiente de elétrons de uma molécula e uma região de alta densidade eletrônica de outra molécula. Mais frequentemente, uma ligação de hidrogênio é do tipo $\text{X-H}\cdots\text{Y}$, onde X e Y são elementos eletronegativos e Y possui um ou mais pares de elétron não compartilhados.

Nesse trabalho, foram estudadas as estruturas dos dímeros de clorometanos e água e as características das ligações de hidrogênio que formam esses dímeros. Foram realizados cálculos em nível RHF, utilizando funções de base 6-311++G**. Foi realizada também uma avaliação da importância das correções de superposição de base (BSSE) e da energia do ponto zero (ZPE) para os resultados sistemas estudados.

Resultados e Discussão

Foram realizados cálculos RHF com a função de base 6-311++G** empregando o programa Gaussian 03, para a determinação das estruturas e para o cálculo das energias.

Foram encontradas duas estruturas para o dímero de clorometano-água, duas estruturas para o dímero de diclorometano-água e uma única estrutura para o dímero de clorofórmio-água. Para tais dímeros, somente uma das estruturas entre clorometano e água e a estrutura do clorofórmio e água apresentaram todas as frequências positivas.

As energias dos dímeros e a energia de interação estão na tabela 1.

Tabela 1. Energias dos dímeros e de interação (ΔE) em Hartree

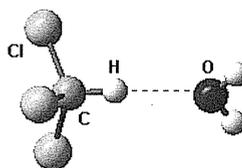
	E(BSSE/ZPE)	ΔE
$\text{CH}_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ A	-575,1248196934	-0,0019504977
$\text{CH}_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ B	-575,1242877084	-0,0013969708
$\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ A	-1.034,0519017548	-0,0027832998
$\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ B	-1.034,0521279278	-0,0029956007
$\text{CHCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	-1.492,9734637717	-0,0042183650

Através dos valores das energias dos dímeros e dos monômeros, ambos corrigidos pela correção de superposição de base (BSSE) e pela correção do ponto zero (ZPE), o cálculo da energia de interação dos dímeros (ΔE), para o caso do dímero $\text{CHCl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, se dá pela equação: $\Delta E = E_{\text{dímero}} - E_{\text{clorofórmio}} - E_{\text{água}}$.

Tabela 2. Obtenção das energias de interação para o dímero de clorofórmio em Hartree

	E (HF/BSSE)	E (HF/BSSE/ZPE)
Dímero	-1.493,0196487717	-1.492,9734637717
Clorofórmio	-1.416,9606372300	-1.416,9388612300
Água	-76,0534201767	-76,0303841767
ΔE	-0,0055913650	-0,0042183650

*Comparação entre os valores de ΔE obtidos somente com o BSSE com os valores também corrigidos com o ZPE



Na estrutura do dímero de clorofórmio e água (figura ao lado) a ligação de hidrogênio possui comprimento de 2,26555 ângstroms, o ângulo entre C-H-O é de 173,07179°

e o ângulo de diedro entre C-H-O-H é de 16,47494°. Esses fatores estruturais caracterizam uma típica ligação de hidrogênio para esse dímero, que também contribuem para baixa energia do dímero.

Conclusões

A partir do estudo dos dímeros $\text{CH}_n\text{Cl}_{4-n}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2, 3$) foram determinadas as estruturas dos dímeros de clorometano-água e clorofórmio-água. Obteve-se as energias de interação para os dímeros, devidamente corrigidas com a correção de superposição de base e com a correção do ponto zero, e verificou-se que a ligação de hidrogênio mais estável se dá também no dímero de clorofórmio e água. Foi possível observar também que a correção ZPE para esses dímeros é mais importante que a BSSE. Estão sendo processados os cálculos para a determinação das estruturas dos demais dímeros.

Agradecimentos

CNPq, Funpe-UnB

¹ Eugene S. Kryachko e Thérèse Zeegers-Huyskens, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7118-7125.

² Pavel Hobza e Zdeněk Havlas, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4253-4264

ESTUDO TEÓRICO DE NOVOS DERIVADOS DA DIIDROARTEMISININA CONTENDO AÇÚCAR COM ATIVIDADE ANTIMALÁRICA USANDO MEPS E DOCKING MOLECULAR

Cleydson Breno Rodrigues dos Santos*¹(PG), Ruth C. O. Almeida¹(IC), Fábio Mota Rosa¹ (IC), Williams Jorge da Cruz Macedo¹(PG), Maycon da Silva Lobato¹(PG), Antonio F. de Figueiredo¹(PG) Jardel Pinto Barbosa¹(PG), Maria da Glória Gomes Cristino¹ (PG) José Ciriaco Pinheiro¹ (PQ). E-mail: cleybren@ufpa.br

¹Laboratório de Química Teórica e Computacional, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CP 101101, 66075-110 Belém, PA, Amazônia, Brasil

Palavras Chave: Derivados da diidroartemisinina, Mapas de Potencial Eletrostático (MEPs) e Docking Molecular.

Introdução

Na atualidade, o planejamento racional de fármacos consiste na modificação molecular, considerando um composto de estrutura química conhecida e ação biológica comprovada como modelo para ensaio de novos compostos que sejam análogos estruturais do fármaco matriz.

Neste trabalho, a diidroartemisinina e seus derivados foram estudados a partir de comparações qualitativas na região do anel 1,2,4-trioxano da artemisinina, utilizando o método Hartree-Fock e a base 6-31G**, os quais mostraram excelente concordância com os dados cristalográficos da artemisinina. Os mapas de potencial eletrostático molecular (MEPs), foram computados com densidade eletrônica e visualizados com auxílio *software* MOLEKEL 4.3. Foram realizados estudos de *docking* molecular com o programa AUTODOCK 4.0, a fim de averiguar, a tendência de interação entre os derivados da diidroartemisinina e a heme cristalográfica. Os *docking* moleculares foram obtidos com os métodos: algoritmos genéticos; método de busca local; e um moderno, método de busca local-global adaptado, baseado no algoritmo genético Lamarckian (LGA)¹.

Resultados e Discussão

Na Figura 1, são mostrados os MEPs para o análogo da diidroartemisinina (a) composto mais ativo e um análogo contendo açúcar (b), de acordo com essa figura podemos notar uma região de potencial eletrostático molecular negativo, em volta do anel trioxano; uma vez que de acordo com a literatura a forma geométrica do potencial eletrostático na região é similar em todos os compostos ativos².

A figura 2 mostra que o O1 do anel trioxano sofre ataque da heme na ligação endoperóxido, devido apresentar um menor comprimento de ligação O1-Fe. Isso está de acordo com o mapa de potencial eletrostático, que indica uma maior densidade eletrônica na região do anel trioxano. Os nossos resultados demonstram que o ferro ataca,

preferencialmente, o O1 ao invés do O2, produzindo um radical livre em O2².

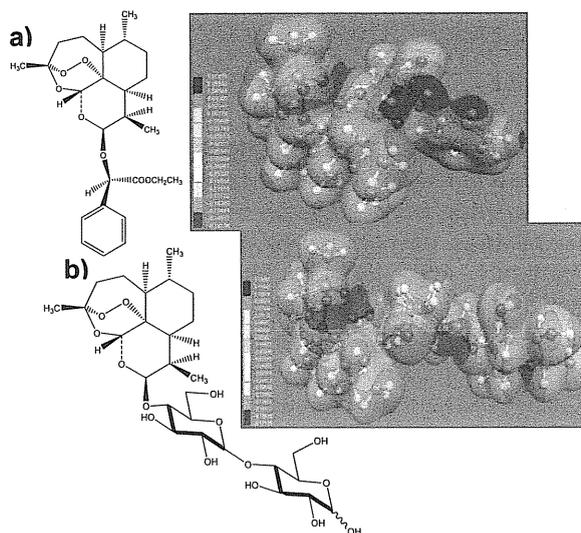


Figura 1 – MEPs do análogo da diidroartemisinina (a) derivado mais ativo e composto contendo açúcar (b).

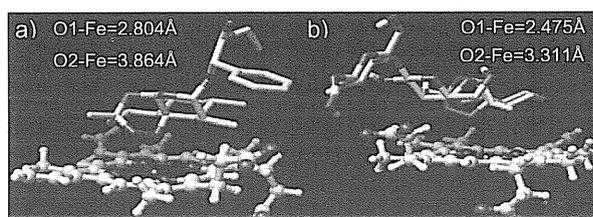


Figura 2 – Docking molecular para o análogo da diidroartemisinina (a) composto mais ativo e derivado contendo açúcar (b).

Conclusões

Os MEPs foram importantes para prever que os derivados apresentam atividades biológicas, devido ter regiões negativas similares da artemisinina, em volta do anel trioxano. Os resultados de docking molecular evidenciam que a atividade está ligada com a interação heme-artemisinina.

Agradecimentos

CAPES, UFPA e LQTC.

¹Morris, M. G., Goodsell, D. S., et al. Journal of Computational Chemistry, Vol.19,n°14,1639-1662 (1998).

²Bernardinelli, G., et al. International Journal of Quantum Chemistry. 21, 117-131, 1994.

³Tonmunpheap, S. Parasuk, V. Kokpol. S. J. Mol Model (2001)7:26-33.

MODELAGEM DE NOVOS ANTIMALÁRICOS (ARTEMISININAS) USANDO MAPAS DE MEP E ANÁLISE MULTIVARIADA

Fábio J. B. Cardoso¹(PG), Antonio F. Figueiredo¹(PG), Jardel P. Barbosa¹(PG), Ruth C. O. Almeida¹(IC), Maycon S. Lobato¹(PG), Williams J. C. Macedo¹(PG), Helieverton G. Brito¹(IC), Elierge B. Costa¹(PG), Ricardo M. Miranda¹(PG), José C. Pinheiro¹(PQ)*. E-mail: ciriaco@ufpa.br.

¹Laboratório de Química Teórica e Computacional, Faculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CP 101101, Campus Universitário, CEP 66075-110 Belém, PA, Amazônia, Brasil

Palavras Chave: Artemisininas, Malária, Análise Multivariada, MEP, Mapas MEP

Introdução

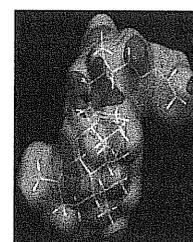
A artemisinina e seus derivados (artemisininas) representam uma classe muito importante de antimaláricos. A artemisinina (qinghaosu) foi isolada da *Artemisia annua* (qinghao) usada há 2000 anos na medicina tradicional chinesa. As artemisininas são na atualidade os compostos mais promissores no tratamento da malária *falciparum* e a característica responsável pela existência da atividade biológica, dessa classe de compostos, é a presença do anel-trioxano nas moléculas ativas, ou seja: os compostos inativos não possuem o anel-trioxano¹. Neste trabalho, reportamos novas artemisininas ativas contra *Plasmodium falciparum* modeladas com o uso de mapas de MEP e de análise multivariada. A estrutura da artemisinina foi modelada (HF/3-21G) e considerada como ponto de partida para a construção dos demais derivados reportados na literatura (conjunto de treinamento, 21 compostos). A construção dos mapas de MEP propiciou o desenvolvimento de novos derivados (conjunto teste, 20 compostos), tendo como referência a característica apresentada pelos compostos ativos na região próxima do anel-trioxano. Análise de componente principal (PCA) e análise hierárquica de cluster (HCA) foram usadas para separar os compostos do conjunto de treinamento em mais ativos e menos ativos. Com as variáveis selecionadas foi construído o modelo PLS e previstas as atividades dos novos antimaláricos. A modelagem multivariada foi feita com o programa Pirouette. Na visualização das moléculas foi usado o programa GaussView. Os MEPs foram visualizados com o programa Molekel.

Resultados e Discussão

Na Fig. 1 são mostrados os mapas de MEP para duas artemisininas modeladas neste estudo (mais ativa do conjunto de treinamento (a) e proposta com atividade prevista com o modelo PLS (b)). Dessa figura pode-se notar que os mapas apresentam porções mais negativas da superfície MEP próximas do anel-trioxano envolvido na complexação com a heme.



(a) logAR=1,000



(b) logAR=1,025

Fig. 1. Mapas de MEP para duas artemisininas modeladas [mais ativa do conjunto de treinamento (a) e proposta com atividade prevista com o modelo PLS (b)]. AR=IC₅₀ artemisinina/ IC₅₀ análogo].

O modelo PLS foi construído com, 15/6 compostos do conjunto de treinamento e seis como conjunto de validação externa, três variáveis latentes (VLs). Os parâmetros considerados como critérios para explicar a qualidade do modelo são:

LogAR=0,2105HOMO+0,024Q₁+0,1976VOL-0,7006HYF

N=15 %VA = 88,9 R=0.967 R²=0,935 F_(5,10)=25.89

Q=0,916 Q²=0,838 SEP=0,152 PRESS=0,347

A aplicação do modelo PLS para as artemisininas do conjunto teste previu um novo composto (Fig 1, composto b) mais ativos do que aqueles reportados na literatura.

Conclusões

1. Mapas de MEP de 21 artemisininas reportadas na literatura foram construídos.
2. Características estruturais das moléculas, responsáveis por suas atividades, e a intuição química permitiram propor novas artemisininas.
3. O modelo PLS construído com compostos do conjunto de treinamento possibilitou a previsão de um composto (conjunto teste) mais ativo do que os reportados na literatura.

Agradecimentos

CNPq, CAPES.

¹ Brossi, A.; Venugopalan, B.; Gerpe, L. D.; Yeh, H. J. C.; Anderson, J. L. F.; Buchs, P.; Luo, X. D.; Milhous, W. Peters, W. J. *Med. Chem.* **1988**, *31*, 645.

MODELAGEM MOLECULAR DE DERIVADOS DA TRYPTANTHRINS COM ATIVIDADES ANTIMALÁRICAS

Fábio M. Rosa*(IC), Ruth C. O. Almeida¹(IC), Osmarina P. P. Silva¹(PG), Williams J. C. Macêdo¹(PG), Helieverton G. Brito¹(IC), Cleydson B. R. Santos¹(PG), Antonio F. Figueiredo¹(PG), Alexandre A. Maciel¹(PG), Ricardo M. Miranda¹(PG), José C. Pinheiro¹(PQ). E-mail: fmota@ufpa.br

¹Laboratório de Química Teórica e Computacional, Faculdade de Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CP 101101, CEP 66075-110, Belém, PA, Amazônia, Brasil.

Palavras Chave: Malária, Tryptanthrins, PCA, Potencial Eletrostático Molecular.

Introdução

A respeito da tendência da situação mundial em relação aos indicadores da malária, há quase dois bilhões de pessoas expostas a essa doença no mundo e mais de um milhão de pessoas são infectados por ano. A situação se agrava rapidamente, principalmente devido à indisponibilidade de recursos para pesquisa e desenvolvimento de novas drogas eficazes no tratamento, sobre tudo nos países mais afetados. Entre as drogas mais promissoras para o tratamento de malária tem-se a Tryptanthrins (indole [2,1-b]quinazolina-6,12-diona)¹, um alcalóide isolado da planta medicinal *Strobilanthes cusia*, e seus derivados. Nesta proposta Tryptanthrins (25 compostos) são estudados com o uso de potencial eletrostático molecular (MEP)² e análise de componente principal (PCA)³.

As propriedades moleculares foram obtidas com o programa Gaussian 98 e a PCA modelada com o programa Pirouette. Os mapas de MEP foram visualizados com o programa Molekel.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os mapas de MEP para dois Tryptanthrins estudados. De acordo com essa figura as regiões de MEP mais negativas corresponde grupo farmacóforo, ou seja, a região do Tryptanthrins melhor reconhecida pelo receptor.

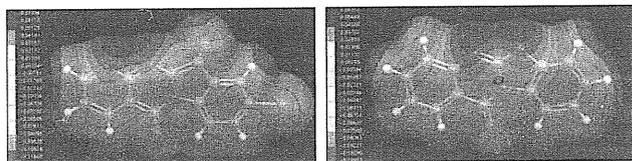


Figura 1. Mapas de MEP para dois Tryptanthrins ativos estudados.

Na aplicação de PCA foram selecionados os descritores HOMO, DMT (momento dipolar), Q3* (carga sobre o átomo de carbono do anel benzênico), A12 (ângulo entre os átomos C6C7C5). As três componentes principais descrevem 88,11% da informação original para os 25 Tryptanthrins da seguinte forma: PC1 = 39,46%; PC2 = 31,88%; PC3 = 16,77%. Os gráficos dos "scores" e dos "loadings" (PC1 e PC2) são mostrados na Figura 2. A PC1

pode ser expressa pela seguinte equação: $PC1 = -0,1493HOMO + 0,5503DMT + 0,6058Q3^* + 0,5549A12$; a PC2 pela equação: $PC2 = 0,7829HOMO + 0,4642DMT + 0,1313Q3^* - 0,3930A12$ e a PC3 pela equação: $PC3 = 0,2233HOMO + 0,3062DMT - 0,7365Q3^* + 0,5604A12$. De acordo com a Figura 2(a) os compostos estudados estão distribuídos em duas regiões. Uma delas contém os compostos mais ativos (1, 2, 3, 4, 5, 13, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 24) e a outra os menos ativos (6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 18, 23, 25). De acordo com Figura 2(b) os compostos mais ativos têm principal contribuição dos descritores DMT, Q3* e A12, enquanto os menos ativos têm maior contribuição do descritor HOMO.

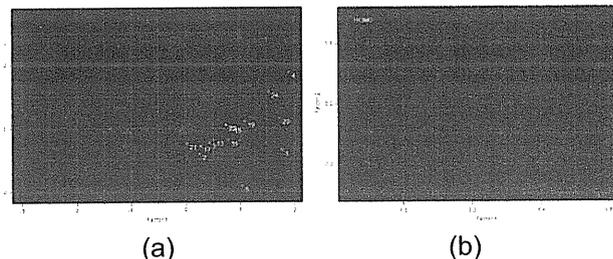


Figura 2. Gráficos dos "scores" e "loadings" (PC1 e PC2) para os 25 compostos estudados.

Conclusões

- Os Tryptanthrins ativos apresentam regiões de MEP mais negativas correspondente ao farmacóforo dessas moléculas.
- A PCA separou os 25 Tryptanthrins em duas classes. Os mais ativos (1, 2, 3, 4, 5, 13, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 24) e os menos ativos (6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 18, 23, 25).

Agradecimentos

CNPq, LQTC-UFGA

¹Bhattacharjee, A. K., *Eur. J. Med. Chem.* **2004**, *39*, 59-67.

² Politzer, P.; Truhlar, D. G. (Eds.), In: *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*, Plenum, New York, 1981.

³ Fábio José B. Cardoso, Rodrigo B. da Costa, Antonio F. de Figueiredo, Jardel P. Barbosa, Ilfran Nava Jr., José C. Pinheiro, and Oscar Augusto S. Romero. *Int. Elect. J. Mol. Dês.*, **no prelo**.

PARAMETERIZATION OF THE IEF-PCM FOR ANION SOLVATION IN ORGANIC SOLVENTS.

Elvis S. Bões¹ (PG), Paulo F.B. Gonçalves² (PQ), and Hubert Stassen^{1*} (PQ).

gullit@iq.ufrgs.br

¹Instituto de Química – UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, 91540-000 Porto Alegre – RS, Brazil.

²Centro Universitário La Salle, Av. Victor Barreto 2288, 92010-000 Canoas – RS, Brazil.

Palavras Chave: Polarizable Continuum Model, Acetonitrile, DMF, Formamide, Nitrobenzene, Methanol.

Introdução

The integral equation formalism of the polarizable continuum model (IEF-PCM)¹ was parameterized for the solvation free energy of monovalent anions in five organic solvents: Acetonitrile (AN), Formamide (FA), Dimethylformamide (DMF), Methanol (ME), and Nitrobenzene (NB). As usual², the solvation free energy has been partitioned into contributions from the cavitation process of the anions in the solvents, its electrostatic contribution, and the van der Waals term. The parameterization procedure involved two steps: i) Initially, a solvent dependent scaling factor applied to atomic radii in the cavity creation has been established from Molecular Dynamics (MD) Simulations. ii) Secondly, the van der Waals contribution to the solvation free energy was used to minimize differences between experimental and calculated solvation free energies by defining solvent dependent atomic hardness parameters for the entire set of anions. For each solvent, a set of 11-13 monovalent anions containing C, O, S, H, N, and halide atoms have been considered.

Resultados e Discussão

MD simulations on diluted solutions of halide or cyanide ions in the solvents AN, DMF, NB, FA, and ME have been performed using well established force fields. Maintaining the experimental solvent density and the temperature at 298 K, radial pair distribution functions for pairs of anions and solvent atoms have been computed from the simulations. In any case, the most probable distance between anions and solvent molecules in the first solvation shell was identified by the peak position of the first sharp maximum in these functions. These distances represent the average position of a solvent atom around the solute. Dividing these distances by the atomic radii of the solute's atoms³, we obtained solvent dependent scaling factors: NB: 1.64, AN: 1.44, DMF: 1.52, FA: 1.28, ME: 1.26.

These scaling factors for atomic radii have been utilized to define effective radii for the solute's

atoms in the calculation of the cavity contribution to the solvation free energy by the Claverie-Pierotti method⁴. The solute cavities have been obtained by the GEPOL algorithm⁵ from quantum-mechanically optimized molecular geometries for the anions. From the apparent surface charge distribution, the electrostatic solvation free energy was computed by the IEF-PCM.

The van der Waals contribution to the solvation free energy for each solute is assumed to obey the linear relation involving atomic solvent accessible surface areas A_i , weighted by the corresponding atomic hardness parameter ξ_i according to $\Delta G_{vdw} = \sum_i \xi_i A_i$.

The hardness parameters have been parameterized by a multiple linear regression procedure minimizing the difference between experimental free energy of solvation and the computed sum of electrostatic and cavitation energy portions for the entire set of anions for each solvent. This procedure furnished optimized parameters ξ_i for the solute atoms in the solvent under consideration.

Conclusões

Our parameterization processes establishes theoretical solvation free energies for monovalent anions that correlate very well with experimental findings. Moreover, partial contributions originated at cavitation, electrostatic, and van der Waals interactions reflect the particularities of the solvents.

Agradecimentos

CNPq, CAPES

¹ Cancès, E.; Mennucci, B. and Tomasi J., *J.Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032.

² Tomasi, J.; Mennucci, B. and Cammi, R., *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.

³ Emsley, J; *The Elements, Clarendon Press, Oxford, 1999.*

⁴ Langlet, J.; Claverie, P.; Caillet, J. and Pullman, A., *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1617.

⁵ Pascual-Ahuir, J.L.; Silla, E.; Tomasi, J. and Bonaccorsi, R., *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 778.

⁶ Luque, F.J.; Curutchet, C.; Muñoz-Muriedas, J.; Bidon-Chanal, A.; Soteras, I.; Morreale, A.; Gelpí, J.L. and Orozco, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3827.

RELAÇÃO ESTRUTURA-ATIVIDADE ANTIMALÁRICA DE ÉTERES DE DIIDROARTEMISININA USANDO MAPAS DE MEP E ORBITAIS HOMO E LUMO.

Alexandre de A. Maciel¹(PG)*, Antonio F. de Figueiredo¹(PG), Maycon da S. Lobato¹(PG), Jardel P. Barbosa¹(PG), Marcos A. B. dos Santos¹(PG), Ricardo M. de Miranda¹(PG), João E. V. Ferreira¹(PG), Anderson M. Marques¹(PG), Cleydson B. Rodrigues dos Santos¹(PG), José C. Pinheiro¹(PQ).

E-mail: alexandremaciell@yahoo.com.br

¹Laboratório de Química Teórica e Computacional, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal de Pará, CP 101101, CEP 66075-110, Belém, Pa, Amazônia, Brasil.

Palavras Chave: Diidroartemisinina, Antimaláricos, MEPs.

Introdução

A malária é uma infecção causada por protozoários do gênero *Plasmodium* e pode matar em poucas horas. No Brasil, de acordo com o Ministério da Saúde, a maior incidência de malária ocorre na Amazônia Legal, onde em 2006 foram registrados 99,5% do total dos casos. Neste trabalho, éteres de diidroartemisinina¹ (Figura 1) foram estudados com o método Hartree-Fock (HF)/3-21G como implementado no programa Gaussian 98. Construímos a geometria da artemisinina e comparamos os parâmetros geométricos do anel trioxano com dados experimentais e valores teóricos da literatura. Com o programa GaussView e subsequente otimização completa obtivemos as conformações mais estáveis para os éteres diidroartemisinina. Os potenciais eletrostáticos moleculares (MEPs) e os orbitais homo e lumo desses compostos foram calculados.

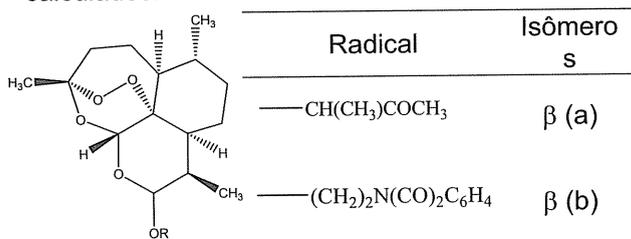


Figura 1. Éteres de diidroartemisininas.

Resultados e Discussão

Os MEPs podem ser valiosos no entendimento de sítios para ataque eletrofílico e são adequados para analisar processos de reconhecimento de uma molécula por outra, como interação droga-receptor e enzima-substrato. Sendo também usados extensivamente para interpretar e prever o comportamento reativo de uma variedade de sistemas químicos em reações eletrofílicas e nucleofílicas, bem como estudar processos de reconhecimento biológico e interações do tipo ponte de hidrogênio.

A Figura 2, mostra os mapas de MEP de éteres de diidroartemisinina ativos. A análise desses mapas evidencia que porções mais negativas da superfície são encontradas próximas do anel trioxano envolvido na complexação com heme.

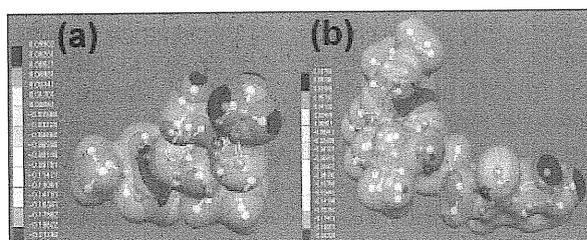


Figura 2. Mapas de mep de éteres a(+ativo) e b(-ativo)

Na Figura 3, são mostrados os orbitais homo e lumo de dois éteres de diidroartemisinina ativos. Pode-se notar que o composto mais ativo (a) apresenta os lobos do orbital homo situados sobre os átomos do anel trioxano estendendo-se para os átomos do substituinte, enquanto, no composto menos ativo (b) os lobos desse orbital estão posicionados nos átomos do substituinte. Da mesma forma, os lobos do orbital lumo dos compostos (a) e (b) estão posicionados sobre átomos dos substituintes, entretanto, no composto menos ativo (b) esses lobos estão situados em átomos do anel benzênico.

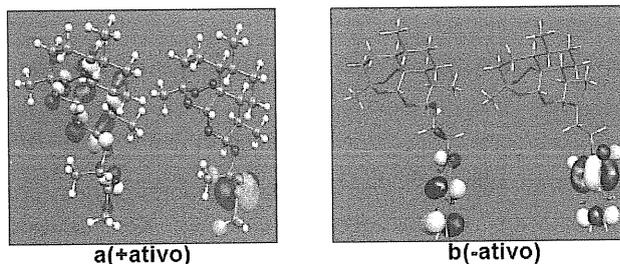


Figura 3. Orbitais homo e lumo dos éteres a e b.

Conclusões

- (1) Os mapas de MEP dos éteres ativos mostram porções mais negativas próximas do anel trioxano envolvido na complexação com heme.
- (2) O orbital homo do éter mais ativo encontra-se na região do anel trioxano e do menos ativo no substituinte.
- (3) O orbital lumo do éter mais ativo e do menos ativo encontram-se ambos no substituinte.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e LQTC.

¹ B Venugopalan, PJ Karnik, CP Bapat, DK Chatterjee, N Iyer, D Lepcha, Eur J Med Chem (1995) 30, 697-706, Elsevier, Paris.

MODELAGEM COMPUTACIONAL DE COMPLEXOS DE AZIRIDINA

Isabelle N. Peixoto* (IC), Claudia de F. Braga (PQ) e Regiane de Cássia M. U. de Araújo (PQ)

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba 58036-300 João Pessoa (Brasil)
isabellenp@hotmail.com

Palavras Chave: Aziridina, ligação de hidrogênio.

Introdução

A aziridina é um composto heterocíclico altamente tensionado, que se comporta como espécie receptora de próton, e pode interagir com o ácido fluorídrico, espécie doadora de próton, para a formação do complexo de hidrogênio. A estabilidade dos complexos de aziridina (Fig. 1) foi analisada mediante o efeito do método/base, efeito do grupo substituinte e posição do HF (*cis* ou *trans*). Foram realizados cálculos de estrutura eletrônica utilizando os métodos HF e DFT com os funcionais (B3LYP e PBE1PBE).

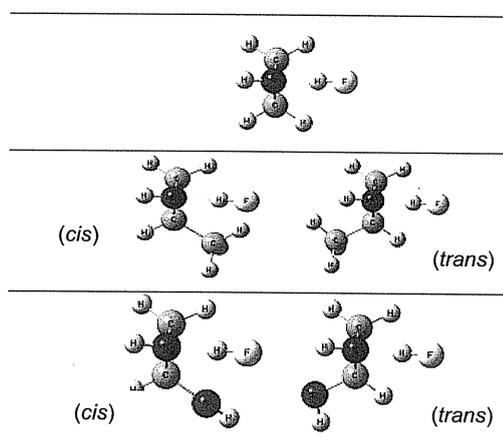


Figura 1 - Estruturas dos complexos de hidrogênio.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para a distância de ligação H-N na aziridina, indicam uma excelente concordância com os resultados experimentais ($d=1,01$). Os métodos B3LYP e PBE1PBE ($d=1,01$) apresentaram melhor desempenho que o HF ($d=0,99$).

Um aumento na ligação H-F foi observado para todos os complexos (Tab. 1), fato que pode ser explicado pela formação do complexo de hidrogênio, ou seja, a ligação de hidrogênio se forma, enquanto que a ligação H-F enfraquece.

Complexos	B3LYP Δr_{H---F} (Å)	PBE1PBE Δr_{H---F} (Å)
C ₂ H ₅ N	0,029	0,032
CH ₃ -C ₂ H ₄ N <i>cis</i>	0,031	0,034
CH ₃ -C ₂ H ₄ N <i>trans</i>	0,030	0,033
OH-C ₂ H ₄ N <i>cis</i>	0,042	0,046
OH-C ₂ H ₄ N <i>trans</i>	0,027	0,031

Tabela 1: Tabela da variação da distância da ligação H-F. B3LYP e PBE1PBE/6-311G**.

Em relação ao parâmetro eletrônico, o método DFT/PBE1PBE foi o que apresentou maiores valores para a energia de estabilização dos complexos formados. O substituinte na posição *cis* promove maior estabilidade ao complexo (Fig. 2).

Foram incluídas correções BSSE e ZPE sobre os valores de energia intermolecular, segundo a fórmula:

$$\Delta E^{\text{corr}} = \Delta E - \text{BSSE} - \text{ZPE}$$

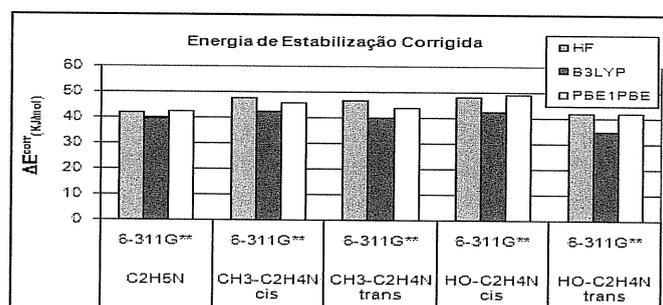


Figura 2: Energia de estabilização corrigida (ΔE^{corr}) para todos os complexos e métodos/6-311G**.

Observou-se um deslocamento para valores menores na frequência de estiramento da ligação H-F do ácido, seguido por um aumento na sua intensidade de absorção (Tab. 2), o que caracteriza a formação do complexo de hidrogênio.

Complexos	B3LYP $\Delta \nu_{H---F}$	PBE1PBE $\Delta \nu_{H---F}$
C ₂ H ₅ N	-636,6	-706,3
CH ₃ -C ₂ H ₄ N <i>cis</i>	-683,5	-762,6
CH ₃ -C ₂ H ₄ N <i>trans</i>	-659,0	-730,9
OH-C ₂ H ₄ N <i>cis</i>	-881,8	-983,1
OH-C ₂ H ₄ N <i>trans</i>	-605,4	-694,2

Tabela 2: Tabela da variação do modo de estiramento da ligação H-F.

Conclusões

Os melhores resultados, em relação aos dados experimentais disponíveis, indicam que é necessária a inclusão das funções de polarização para descrição destes sistemas. A posição *cis* para os complexos se mostrou mais estável que a posição *trans*. A formação do complexo promove mudanças significativas nos parâmetros eletrônicos, estruturais e vibracionais.

Agradecimentos

UFFPB, FAPESQ-PB, CNPq e CAPES.

¹ <http://srdata.nist.gov/cccbdb/exp2.asp> visitado em 05/06/2007.

² Acheson R. M. "An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds", 2^a ed., John Wiley & Sons, EUA, (1967).

³ Kollman P. A. e Allen L. C. *Chem. Rev.* **1972**, 72, 283.

ESTUDO TEÓRICO DOS PROCESSOS DE ATIVAÇÃO DA NEDAPLATINA.

Fabiana Pereira de Sousa(IC)*¹, Valdilei J. Da Silva(PG)², Juliana F. Lopes(PG)^{1,2}, Hélio F. Dos Santos(PQ)², Wagner B. De Almeida(PQ)¹ *fabiana@netuno.qui.ufmg.br*.

¹LQC-MM, Departamento de Química, ICEX, UFMG, Campus Pampulha, Belo Horizonte, MG, BRASIL.

²NEQC: Departamento de Química, ICE, UFJF, Campus Martelos, Juiz de Fora, MG, BRASIL.

Palavras Chave: Nedaplatina, hidrólise, ab initio.

Introdução

A nedaplatina, *cis*-diamino(glicolato)platina(II) (NDP), Fig.1, é um potencial antitumoral e possui o diânion glicolato ligado de forma bidentada à platina. Assim como a cisplatina, o mecanismo de ação pode iniciar-se pela hidrólise da nedaplatina ou pela substituição por cloretos existentes no meio extracelular. Este trabalho tem como objetivo traçar o perfil termodinâmico das reações de substituição do grupo glicolato por cloretos e assim a NDP atuaria como pró-droga transformando-se em cisplatina. e quando a NDP sofre hidrólise diretamente.

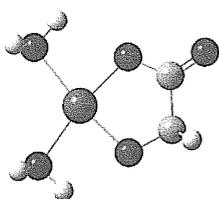
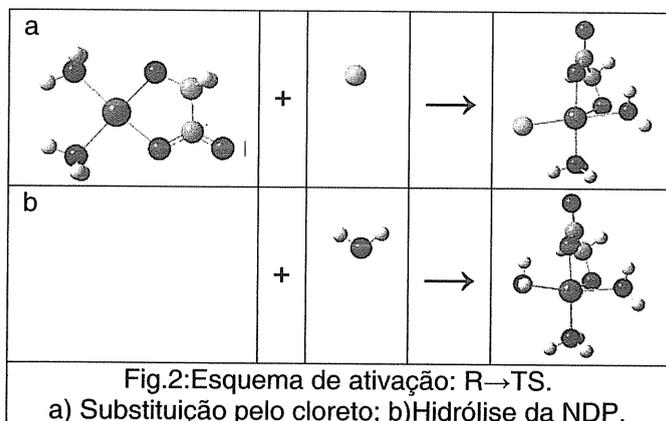


Fig 1: Nedaplatina

Resultados e Discussão

Foram realizados cálculos MP2/6-31G(d,p) e o pseudopotencial LANL2DZ para o átomo de platina. Todas as espécies estudadas foram otimizadas sem restrições de geometria e através da análise vibracional foram caracterizadas como mínimos reais ou estados de transição de primeira ordem. Os intermediários mostrados aqui foram propostos através de dados existentes na literatura. Através dos cálculos de frequência, podem-se obter as propriedades termodinâmicas a 298k e calcular alguns parâmetros de ativação que seguem compilados na tabela I. A fig. 2 mostra a substituição, através dos reagentes originando os estados de transição TS_{Cl} ($\nu = 262\text{cm}^{-1}$) e TS_{AG} ($\nu = 268\text{cm}^{-1}$).



Aqui são apresentadas as estruturas dos reagentes e dos estados de transição para estas substituições sendo contemplados na primeira etapa de reação na qual apenas um sítio de coordenação do glicolato é removido para a substituição do cloreto ou do ligante aquo. Na tabela 1 ainda podem ser observados os parâmetros ΔH^\ddagger e ΔG^\ddagger para a ativação levando-se em consideração os reagentes principais (RP).

Tabela I.Dados termodinâmicos para os processos (MP2/6-31g(d,p)/LANL2DZ), ΔH e ΔG em kcal.mol⁻¹

	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger
NDP+Cl ⁻ →TS1	4,77	14,10
NDP+H ₂ O→TS2	41,39	52,97

Os dados apresentados na tabela acima, mostram a barreira de reação da substituição de uma ligação do grupo glicolato por um cloreto como sendo menor do que a mesma substituição pelo ligante aquo. Cálculos IRC devem ser realizados para confirmar os intermediários que se conectam através dos estados de transição já encontrados, para traçar o perfil completo destas reações de substituição. Além disso, a segunda etapa da substituição deve ser contemplada para traçar o perfil completo da reação e o efeito do solvente nas propriedades termodinâmicas será avaliado.

Conclusões

Os resultados, apesar de incipientes, mostram uma preferência para a reação de substituição pelo grupo cloreto, uma vez que esta possui a menor barreira de reação. Desta forma, a hipótese de que a nedaplatina atuaria como uma pró-droga em seu mecanismo de ação, seria confirmada.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES.

¹Desoize, B.; Madoulet, C.; Crit. Rev. Onc. Hemat., 2002, 42, 317.

²Costa, L. A. S.; Rocha, W. R.; De Almeida, W. B.; Dos Santos, H. F. J. Chem. Phys. 2003, 118, 10584.

ESTABILIDADE RELATIVA DOS ISÔMEROS DO $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}_2(\text{CO})_4$. CARBONILAS EM PONTE OU TERMINAIS?

Oswald Cezar Viana Silva(IC), José Walkimar de M. Carneiro (PQ), Maria Domingues Vargas(PQ), Eluzir Pedrazzi Chacon (PG)

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química – UFF
Universidade Federal Fluminense - UFF, zarcevi@yahoo.com.br

Palavras Chave: DFT, equilíbrio conformacional, compostos organometálicos

Introdução

A família dos compostos $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ onde M=ferro, rutênio ou ósmio está entre os mais antigos compostos organometálicos estudados e talvez seja a segunda classe mais estudada de compostos derivados do ferroceno. Embora Excelentes sínteses modernas estejam disponíveis para o complexo de ferro e rutênio, a química do complexo com ósmio é ainda pouco desenvolvida por causa do custo e da dificuldade de síntese. Com o passar dos anos, as técnicas de melhoramento para análise desses compostos têm sido aprimorada e alguns conceitos estão sendo desenvolvidos a partir delas⁽¹⁾. Neste trabalho analisamos o sistema $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ para M=Fe, Ru Os em diferentes geometrias e simetrias. Foram realizados cálculos utilizando 2 métodos: B3LYP/LANL2DZ e B3LYP/6-31+G(d)/LANL2DZ. Nosso objetivo é determinar estabilidades relativas entre diferentes conformêros e, patircularmente, determinar os casos em que as carbonilas assumem posições em ponte ou terminais.

Resultados e Discussão

Foram calculadas para cada metal as três conformações mostradas na figura 1. Os valores de energia relativa são dados na tabela 1.

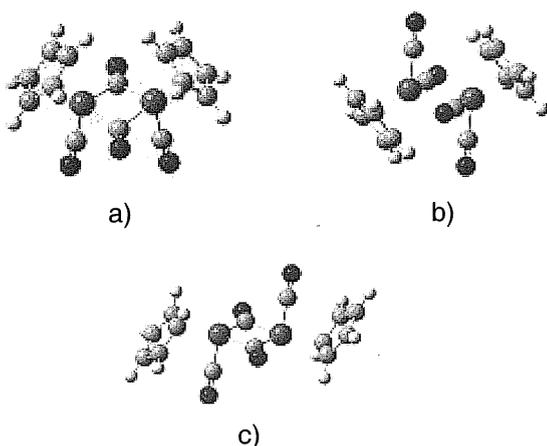


Figura 1: Formas otimizadas para o complexo $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ com simetria: a) C_2 (ponte, cis); b) C_{2h} terminal e c) C_{2h} (ponte, trans).

Tabela1: Energias relativas (kcal/mol) e número de frequências imaginárias para diferentes conformêros do complexo $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ calculadas com os métodos B3LYP/LANL2DZ e [B3LYP/6-31+G(d)/LANL2DZ].

M	Energias relativas (Kcal/mol)		
	C_2 (ponte, cis)	C_{2h} terminal	C_{2h} (ponte, trans)
Fe	0,00 (0) [0,00 (0)]	1,56 (0) [-0,95 (0)]	-0,94(0) [-0,60 (0)]
Ru	0,00 (0) [0,00 (0)]	1,59 (0) [-2,19 (0)]	-1,26(0) [-0,38 (0)]
Os	0,00 (0) [0,00 (2)]	-7,86 (0) [-12,52 (0)]	-2,24(0) [-1,74 (1)]

() número de frequências imaginárias.

Pelo método B3LYP/LANL2DZ as estruturas em simetria C_{2h} com carbonilas em ponte tanto para complexos de ferro quanto para rutênio são mais estáveis. Para o complexo de ósmio a estrutura mais estável é a de simetria C_{2h} com carbonilas terminais. Pelo método B3LYP/6-31+G(d)/LANL2DZ as estruturas de simetria mais estáveis são as C_{2h} com carbonilas terminais. Dados experimentais mostram que para o complexo de rutênio as estruturas com carbonilas terminais e carbonilas em ponte possuem mesma energia. Para o complexo de ferro a conformação de carbonilas em ponte é mais estável, ao passo que para o ósmio a estrutura com carbonilas terminais é mais estável. Nossos resultados são concordantes com estes fatos embora indiquem que a base 6-31+G(d) /LANL2DZ superestima a estabilidade relativa das estruturas com carbonilas terminais por cerca de 2 a 3 kcal/mol.

Conclusões

Nossos resultados indicam que para o complexo de ferro a estrutura mais estável é aquela com carbonilas em ponte, enquanto que para rutênio e ósmio as estruturas com carbonilas terminais são as mais estáveis. O método B3LYP/6-31+G(d)/LANL2DZ superestima a estabilidade das espécies em carbonilas terminais.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ

1. Bitterwolf, T. E, *Coordination Chem Rev* 206-207, 2000, 419.
2. Noack, k., *J. Organomet Chem.*, 7, 1967, 1518
3. Jie Zhang, Kuo-Wei Huang, David J. Szalda, and R. Morris Bullock, *Organomet.* 25, 2006, 2209.

ESTUDO COMPUTACIONAL DE DERIVADOS DA ARTEMISININA ATRAVÉS DA ANÁLISE DOS MAPAS DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO E DOS ORBITAIS HOMO E LUMO.

João E. V. Ferreira¹(PG), Antonio F. de Figueiredo¹(PG), Marcos A. B. dos Santos¹(PG), Jardel P. Barbosa¹(PG), Maycon da S. Lobato¹(PG), Ruth C. O. Almeida¹(IC), Fabio M. Rosa¹(IC), Cleydson B. R. dos Santos¹(PG), José C. Pinheiro¹(PQ), joao.elias@yahoo.com.br.

Laboratório de Química Teórica e Computacional, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Pará, CP 101101, 66075-110, Belém, PA, Amazônia, Brasil.

Palavras Chave: Malária, Artemisinina, MEP, Homo, LUMO.

Introdução

O estudo da malária é de suma importância, pois se trata de uma doença que pode matar em poucas horas. O Brasil é um país de grande incidência da malária, sendo a maioria dos casos registrados na Amazônia Legal¹. No tratamento dessa doença, várias drogas foram estudadas, porém resistência à doença tem sido desenvolvida, o que torna necessário a investigação de novos derivados. Neste trabalho, foram estudados vários derivados da artemisinina², substância empregada no combate à doença, sendo usado o método Hartree-Fock e a base 3-21g**. Foram construídos mapas de potencial eletrostático (MEP) e de orbitais HOMO e LUMO utilizando os programas GAUSSIAN 98 e MOLEKEL 4.3.

Resultados e Discussão

Os resultados preliminares mostram que o mapa de MEP da artemisinina (Fig. 1a) evidencia que a carga negativa se localiza sobre a região da ligação O-O do anel trioxano, o qual é envolvido na complexação com a heme. Os derivados da artemisinina também contêm região do mapa de MEP similar nesse anel. A Fig. 1b mostra o mapa de MEP de um dos análogos (mais ativo). A zona de menor potencial indica que os análogos da artemisinina podem interagir de modo semelhante a ela quando aplicados no tratamento da malária. O orbital HOMO da artemisinina (Fig. 1c) encontra-se localizado sobre o anel trioxano, a carbonila e o seu átomo de oxigênio adjacente, já no seu análogo (Fig. 1d) ocorre deslocamento desse orbital para a região do substituinte na posição do carbono 9. Para o orbital LUMO, na artemisinina (Fig. 1e) ele encontra-se junto ao grupo carbonila, enquanto no análogo este mesmo orbital se encontra localizado entre a carbonila e o substituinte. Essa se mostrou uma característica do tipo de substituinte e de sua localização na molécula.

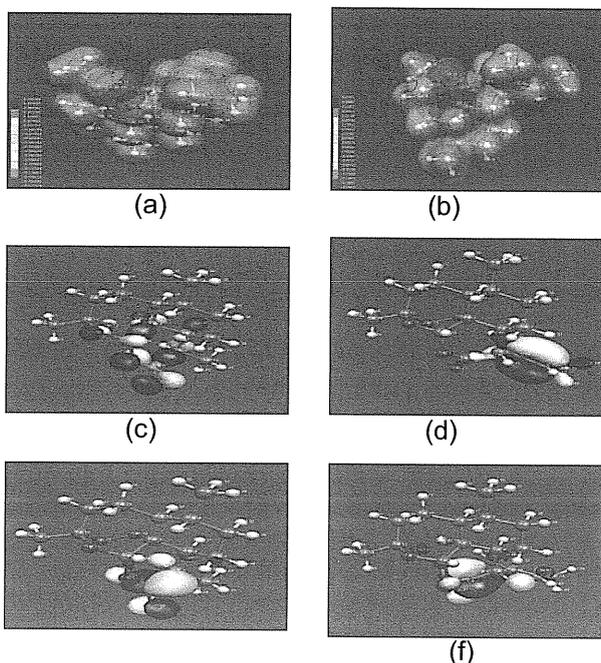


Figura 1. Mapas de potenciais eletrostáticos e de orbitais HOMO e LUMO para a artemisinina e um dos seus derivados mais ativos.

Conclusões

Os mapas de MEPs, assim como a análise gráfica dos orbitais HOMO e LUMO, mostram ser ferramentas eficazes quando empregados como indicativos qualitativos no estudo de novos derivados da artemisinina, pois revelam modelos estruturais de moléculas que podem ser responsáveis pelas suas atividades biológicas, podendo desse modo auxiliar no estudo teórico do planejamento de novos derivados ativos que possam ser usados no combate à malária, o que será feito posteriormente por métodos quimiométricos.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e LQTC.

¹ Situação Epidemiológica da Malaria no Brasil. Ministério da Saúde, 2007.

² Woolfrey, J. R.; Avery, M. A.; Dowsyko, A. M.. *J. Computer-Aided Mol. Design.* 1998, 12, 165.

ESTUDO MCSCF DE ALGUNS ESTADOS SINGLETE DO 2H-TETRAZOL.

Miguel A. F. de Souza* (PG), Elizete Ventura (PQ), Regiane C. M. U. Araújo (PQ), e Silmar A. do Monte (PQ) *migranthy@yahoo.com.br*.

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, LQCC, 58036-300, João Pessoa-PB.

Palavras Chave: 2H-tetrazol-MCSCF-Valência-Rydberg-Fotoquímica.

Introdução

O tetrazol (CN_4H_2) e seus derivados apresentam uma fotoquímica bastante rica. Um foto-produto primário destas moléculas é o N_2 , liberado como consequência da clivagem do anel¹. Baseando-se em resultados MCSCF sugerimos que o caminho reacional fotoquímico da abertura do anel do 2H-tetrazol em fase gasosa deve envolver vários cruzamentos entre estados singlete. O trabalho será dividido em duas partes: primeiro descreveremos o ordenamento e o caráter dos estados singlete, e em seguida discutiremos os resultados referentes à saída do N_2 (fotoquímica), apresentando as superfícies de energia potencial relevantes (SEPs).

Resultados e Discussão

As energias foram calculadas utilizando-se o método MCSCF/d-aug-cc-pvDZ, implementado no programa COLUMBUS. As geometrias foram obtidas com o método rb3lyp/6-31+g*, utilizando o Gaussian 03. A construção da função de Onda MCSCF levou em consideração as duas situações seguintes:

1) O 1° espaço ativo adequou-se à descrição das excitações verticais (com os orbitais de Valência, V, incluindo 5 orbitais π e $3n$, assim como os de Rydberg, R, $3s$ e $3p_{x,y,z}$). Os orbitais V foram incluídos no espaço CAS, enquanto que os R foram incluídos no espaço RAS (com $CAS^{1e} \rightarrow AUX$). A caracterização dos estados é dada em função da quantidade $\langle z^2 \rangle$, o qual representa a medida da extensão da função MCSCF convergida².

Tabela. Caracterização e ordenamento dos estados singlete do 2H-tetrazol (Cs), com a função de onda $CAS(12,8)+AUX(3,1)/d-aug-cc-pvDZ$

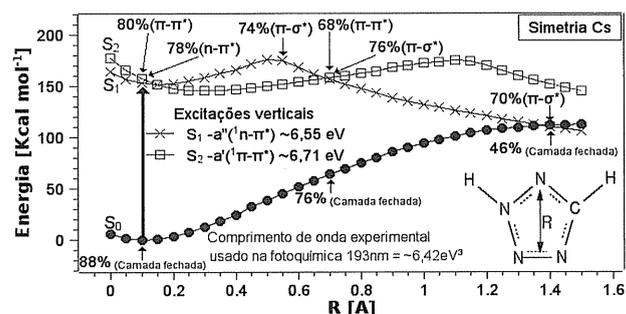
Estados	Energias (eV)	$\langle z^2 \rangle$ (a.u.)
V - $1a'$ (Camada Fechada)	0,00	21,10
V - $1a''$ ($n-\pi^*$)	6,55	21,94
V - $2a'$ ($\pi-\pi^*$)	6,71	22,52
R - $2a''$ ($\pi-3s$)	7,03	32,39
V - $3a''$ ($n-\pi^*$)	7,12	22,40
R - $4a''$ ($\pi-3s$)	7,46	31,77
R - $3a'$ ($n-3s$)	7,59	35,65
R - $5a''$ ($\pi-3px$)	7,87	38,64

2) Para o estudo das SEPs, foi montado um 2° espaço, acrescentando-se mais 4 orbitais, 2σ e $2\sigma^*$, ao espaço V. Um esboço do caminho reacional investigado está mostrado na figura abaixo.

Como podemos observar na figura algumas intersecções ocorrem ao longo da coordenada R (ver figura) sendo o cruzamento S_1/S_0 o mais importante, pois o mesmo representa o foto-processo reacional (abertura do anel e eliminação de N_2) de desativação do estado excitado para o fundamental via decaimento não-radiativo. Observando os pesos configuracionais dominantes ao longo da reação percebemos mudanças significativas na composição dos estados.

Na apresentação teremos mais resultados comparando algumas bases em relação ao caráter e ordenamento dos estados singlete, além da construção de superfícies 3D referentes a esta foto-clivagem, o que proporcionará uma melhor compreensão do mecanismo da reação.

Figura. Energias dos estados relevantes à abertura do anel do 2H-tetrazol, $CAS(16,12)/d-aug-cc-pvDZ$. Os pesos configuracionais estão indicados.



Conclusão

Acreditamos que a fotodecomposição via cruzamentos entre estados caracterizada neste trabalho também pode servir de base para os derivados do 2H-tetrazol.

Agradecimentos

UFPB, CAPES, CNPQ.

¹Gómes-Zavalia, A.; Reva, I. D.; Frijia, L.; Cristiano, M. L. e Fausto, R., *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7967.

²Dallos, M. e Lischka, H., *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *112*, 16.

³Maier, G.; Eckwert, J.; Bothur, A.; Reisenauer, H. P. e Schmitd, C., *Liebigs Ann.* **1996**, 1041.

ELECTRONIC PROPERTIES OF LIQUID AMMONIA: A SEQUENTIAL QM/MM APPROACH

Tania A. Almeida¹ (PG), Kaline Coutinho^{2*} (PQ), Benedito J. Costa Cabral^{1,3} (PQ), Sylvio Canuto² (PQ)

* kaline@if.usp.br

¹ Grupo de Física Matemática da Universidade de Lisboa, Av. Professor Gama Pinto 2, 1649-003 Lisboa, Portugal.

² Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil.

³ Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 1749-016 Lisboa, Portugal.

Palavras Chave: Ammonia, Quantum Calculations, Computer simulation, QM/MM

Introduction

Liquid ammonia, similar to liquid water, is characterized by a complex hydrogen bond network with interesting properties. The study of the electronic properties of liquids are of fundamental importance for a better understanding of chemical reactivity in solution. Of particular relevance is the relationship between hydrogen bonding and the electronic density of states. Specifically, it is known that hydrogen bonding in aggregates or in condensed phases lead to a broadening of the orbital energies (electronic broadening) and to the formation of bands. The structure of these bands is also dependent on the temperature or thermal broadening.

The electronic properties of liquid ammonia are investigated by a sequential computer simulation/quantum mechanics approach¹. Quantum mechanics calculations for the liquid phase are based on a parametrized hybrid exchange-correlation functional² that reproduces the electronic properties of small ammonia clusters.

Results and Discussion

Electronic properties of liquid ammonia are based on the extrapolation of the results for small clusters of different size ($n = 2, 5, 8, 10, 14$), where n is the number of ammonia molecules explicitly included in the quantum mechanics calculations. Surface effects are minimized by the introduction of embedding charges.

Results for the dipole moment, ionization potential, electron binding energies and electronic density of states of liquid ammonia will be reported. As an example, in figure 1 is shown a relationship between the ionization potential and the total dipole moment of the cluster when the number n of molecules included in the cluster increases, with and without surface effects.

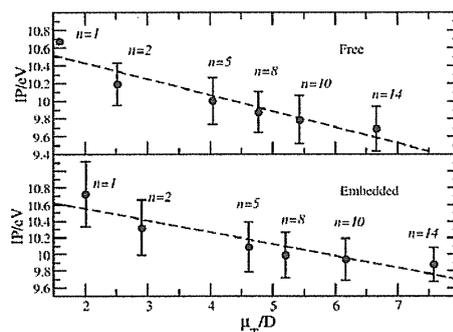


Figure 1: Relationship between the ionization potential and the total dipole moment of the cluster of ammonia when the number n of molecules included in the cluster increases, with (above) and without (below) surface effects.

Conclusions

In comparison with the gas phase value, the dipole moment of liquid ammonia is increased by ~28%.

The ionization potential of liquid ammonia is 9.74 ± 0.73 eV, which is ~1.0 eV below the gas phase value for the isolated molecule.

The dependence of the electronic properties on the polarizing field of embedding charges was also investigated and we are providing evidence that the vertical ionization potential and the electron affinity of ammonia clusters correlate with the total dipole moment of the aggregates.

Acknowledgments

This work was partially supported by FAPESP, CNPq, RENAMI (Brazil) and the bilateral GRICES/CAPES (Portugal-Brazil) program.

¹ Coutinho, K.; Canuto, S.; Zerner, M.C.; *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 9874.

² Couto, P.C.; Cabral, B.J.C.; Canuto, S.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429*, 129.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF POLYMER ELECTROLYTES BASED ON POLY(ETHYLENE OXIDE) AND IONIC LIQUIDS.

Luciano T. Costa¹ (PQ), Mauro. C. C. Ribeiro¹ (PQ)
luciano@iq.usp.br

1) Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, CP 26077, CEP 05513-970

Palavras Chave:

Molecular dynamics, ionic liquids, polymer electrolytes.

Introduction

Polymer electrolytes are solid solutions of a salt in a polymer that attract much interest as solid-state electrolytes in the technology of lithium ion batteries. Polymer electrolytes based on PEO have been reported with many different salts, either simple inorganic salts, LiI, LiPF₆, LiBF₄ etc. or more complex organic salts, for instance, lithium trifluoromethanesulfonate, LiCF₃SO₃ (lithium triflate). The interesting feature of polyethers for building a polymer electrolyte is that the oxygen atoms are able to solvate ions such as Li⁺ cations, and simultaneously local flexibility of the polymeric chain allows for Li⁺ mobility and ionic conductivity. Computer simulations play a fundamental role on our present understanding of the interplay between structure and dynamics in polymer electrolytes. Ionic liquids have been also proposed as electrolyte for batteries and electrodepositions. This work provides a detailed analysis of dynamical properties of the materials whose structures were investigated in Ref. 1.

Results and Discussion

Table 1. Transport coefficients of P(EO)₈-[bmim]PF₆.

	P(EO) ₈ -[bmim]PF ₆				
	D ⁺ (cm ² .s ⁻¹)	D ⁻ (cm ² .s ⁻¹)	D _o (cm ² .s ⁻¹)	κ (S.cm ⁻¹)	κ/κ ^{NE}
298 K	0,74.10 ⁻⁸	0,38.10 ⁻⁸	0,28.10 ⁻⁸	0,27.10 ⁻⁴	0,38
323 K	1,12.10 ⁻⁸	0,69.10 ⁻⁸	0,66.10 ⁻⁸	0,93.10 ⁻⁴	0,65
400 K	3,57.10 ⁻⁸	0,98.10 ⁻⁸	0,83.10 ⁻⁸	1,94.10 ⁻⁴	0,67
500 K	5,98.10 ⁻⁸	2,98.10 ⁻⁸	6,45.10 ⁻⁸	7,11.10 ⁻⁴	0,60
[bmim]PF ₆	1,41.10 ⁻⁶	0,62.10 ⁻⁶	-	3,2.10 ⁻³	0,11

Table 1 shows the diffusion coefficients and conductivities obtained from MD simulations of P(EO)-[dmim]PF₆ and P(EO)-[bmim]PF₆ systems. Furthermore, Table 1 provides κ calculated from the slope of collective MSD at long time, together with estimate from the Nernst-Einstein equation, κ^{NE}. Note that the absolute value of κ for P(EO)₈-

[bmim]PF₆ is significantly higher than κ for P(EO)₈-LiClO₄ at the same temperature.² It was previously shown that modifications of polymeric chains as probed by distribution of dihedral angles, radius of gyration, and end-to-end distances are less severe when PEO solvates the large imidazolium cation than Li⁺ cations.¹ Furthermore, since κ^{NE} is the result of a single particle property, namely D, which does not discern mass from charge transport because an ionic pair contributes to κ^{NE}, when smaller is the κ/κ^{NE} ratio, larger is the role played by ion pairs and neutral aggregates in the electrolyte. The ratio κ/κ^{NE} in the ILs polymer electrolytes is higher than P(EO)/LiClO₄, indicating that ion pairs are less important in the former than in the latter. Other dynamical properties were calculated and the Figure 1 shows a comparative perspective of several single particle time correlation functions of imidazolium cations in P(EO)₈-[bmim]PF₆.

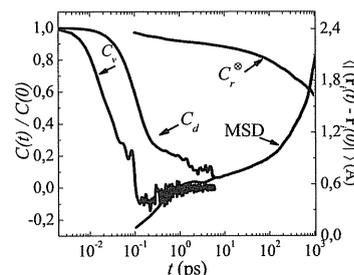


Figure 1. Calculated time correlation functions for imidazolium cations in P(EO)₈-[bmim]PF₆.

Conclusions

This work revealed the dynamical consequences of the equilibrium structures in PEO/[dmim]PF₆ and PEO/[bmim]PF₆ reported in Ref. 1.

Acknowledgements

We thank to FAPESP and CNPq for the financial support.

¹ L. T. Costa and M. C. C. Ribeiro, J. Chem. Phys. **124**, 184902 (2006).

² L. J. A. Siqueira and M. C. C. Ribeiro, J. Chem. Phys. **125**, 214903 (2006).

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS FÓSFATERROCÊNS NO ESTIRAMENTO ISOLADO C-H DE LIGANTES FOSFOLIL E DERIVADOS

Ênio Dikran V. Bruce^{1*} (IC), João B. P. da Silva¹ (PQ), Willian R. Rocha² (PQ)

¹ Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco

² Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM), Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais

* eniobruce@hotmail.com

Palavras Chave: Fosfoferroceno, DFT, Infravermelho, C-H

Introdução

Na última década, a química dos fosfoferrocêns tem ganhado destaque na literatura devido a importantes aplicações, como em catálise assimétrica [1]. Recentemente, cálculos químico-quânticos de complexos do tipo Fe(Cp)(L), onde Cp = [C₅H₅]⁻ e L = (Cp, LP₁=[PC₄H₄]⁻ e LP₂=[1,3-P₂C₃H₃]⁻) mostraram que a estrutura eletrônica e a natureza da interação metal-ligante está associada ao número de átomos de fósforo no anel aromático [2]. Por outro lado, da Costa Jr. e colaboradores mostraram que a aromaticidade clássica de Bird pode ser avaliada a partir da frequência e da intensidade de osciladores C-H em anéis aromáticos de cinco e seis membros [2]. Portanto, neste trabalho, frequências e intensidades harmônicas no infravermelho do estiramento (str) e da deformação fora-do-plano (def) dos osciladores C-H foram calculados para os complexos fosfoferrocenos deuterados (a fim de evitar acoplamentos entre modos C-H) do tipo Fe(Cpd₅)(Ld), onde Cpd₅ = [C₅d₅]⁻, Ld = (Cpd₄ = [C₅Hd₄]⁻, LP₁d₃ = [PC₄Hd₃]⁻ e LP₂d₂ = [1,3-P₂C₃Hd₂]⁻), visando avaliar a influência da complexação na aromaticidade dos Ligantes Fosfolil e Derivados. Em todos os casos realizamos cálculos DFT-B3LYP, com os conjuntos de base 6-31G(d) para os átomos de C e P, 6-31G para o H e com o pseudopotencial de caroço de Hay e Wadt (LANL2DZ) e um conjunto de base descontraindo [441/2111/41] para os elétrons de valência do Fe.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 apresentamos as frequências e intensidades harmônicas calculadas para os oscilador C-H nos ligantes e complexos deuterados.

Tabela 1 – Frequência (ν) e intensidade (A) C-H de ciclofosfodienilas deuteradas. Em parênteses ($\Delta\nu = \nu_C - \nu_m$) e em cochetes [A^M/A^C].^a

Ligante	ν (cm ⁻¹)		A (km.mol ⁻¹)	
	str	def ^b	str	def ^b
Cpd ₄	3135 (+160)	698 (+112)	97 (19,4)	12 (0,9)
LP ₁ d ₃	3152 (+81)	756 (+95)	71 (17,8)	15 (3,0)
LP ₂ d ₂	3161	730	39	27

^a A^M = intensidade do monômero e A^C intensidade do complexo; ^b def = deformação fora-do-plano.

A partir desta tabela é possível notar que a introdução de átomos de fósforo no ligante Cpd isolado leva, sistematicamente, a um deslocamento para o azul da frequência de estiramento C-H (o que representa um fortalecimento desta ligação) e uma diminuição da intensidade deste oscilador. Entretanto, o efeito mais notável na Tabela 1 é a formação do complexo fosfoferroceno que leva a deslocamentos para maiores frequências do oscilador C-H (160 cm⁻¹ a 44 cm⁻¹) e uma acentuada diminuição na intensidade (19 vezes em média). Ainda, a introdução de átomos de fósforo no anel do complexo leva a um efeito contrário daquele do ligante isolado, qual seja, uma diminuição da frequência de estiramento C-H. De fato, os valores calculados para este oscilador valem 3295 cm⁻¹, 3233 cm⁻¹ e 3205 cm⁻¹, para os ligantes contendo 0, 1 e 2 átomos de fósforo, respectivamente. Este resultado é consistente com os valores das cargas atômicas de Mulliken para o átomo de hidrogênio C-H que valem 0,146 e, 0,169 e e 0,192 e, respectivamente. Com relação ao modo de deformação fora-do-plano C-H, é possível notar que a complexação leva a um efeito médio de aumento da frequência C-H c.a. +100 cm⁻¹ e uma diminuição de 1 km.mol⁻¹ a 4 km.mol⁻¹ na intensidade deste oscilador.

Conclusões

Mudanças significativas na frequência e na intensidade dos modos de estiramento e de deformação fora-do-plano C-H são evidenciadas na comparação do espectro teórico dos ligantes e dos complexos fosfoferrocenos. O número de átomos de fósforo também influencia nesses parâmetros vibracionais, tanto nos ligantes como nos complexos.

Agradecimentos

CNPq, PIBIC/CNPq/UFPE, FACEPE, FAPEMIG

¹ Bruce, E.D.V.; Rocha, W.R. *Organometallics*, **2004**, 23, 5308.

² Galembeck, S.E.; et al. *J.Mol.Struct.*, **1993**, 282, 97.

ENERGETIC, STRUCTURAL, AND KINETICS CHARACTERIZATION OF THE H + CH₃OH HYDROGEN ABSTRACTION REACTIONS

Alessandra N. Baraúna¹ (IC)* (alebarauna@yahoo.com.br), Francisco B. C. Machado¹ (PQ), Orlando Roberto-Neto² (PQ)

¹ Departamento de Química - Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos – SP.

² Divisão de Aerodinâmica e Hipersônica, Instituto de Estudos Avançados – São José dos Campos – SP.

Palavras Chave: CH₃OH, energetic, transition state.

Introduction

Methanol is one of the simplest oxygenated hydrocarbon compounds and about 53% of its consumption is due to the reaction with hydrogen atoms under fuel-rich conditions.¹ There are three different reactive species that can be formed in reaction channels corresponding to hydrogen attack at three different sites of the H + CH₃OH system. The products of those channels are (1) CH₂OH + H₂, (2) CH₃O + H₂, and CH₃ + H₂O. The channel (1) has the lowest forward barrier height, and thus is the most important and studied reactive channel. In order to achieve a consistent and accurate characterization of all reactions to be used in chemical combustion applications, the geometries, frequencies, reaction energies, and rate constants are computed.

Results and Discussion

The MP2, HF-DFT and CCSD(T) methods combined with cc-pVDZ and cc-pVTZ correlation-consistent basis sets of Dunning are employed in the characterization of the reactants, products and transition state of the three reactive channels. The Hartree-Fock hybrid density function (HF-DFT) methods employed are BHandHLYP, B3LYP, and BB1K, which the last one is specially fitted to give accurate thermochemical and kinetics parameters.² Using the MP2/cc-pVTZ geometries, single-point calculations are carried out with the CCSD(T) approach and the cc-pVQZ and cc-pV5Z basis sets. Additionally, the extrapolation scheme of Halkier et al.³ is also used to estimate the energetic values at the complete basis set (CBS) limit. Selected CCSD(T) and extrapolated values of the energies for the H+CH₃OH reactions are present in the table. CBS_{Q-5} forward barrier heights and reaction energies for the first channel are equal to 9.8 and -6.1 kcal/mol, respectively, which are comparable to previous benchmark calculations from Pu and Truhlar, i.e., 9.7 and -6.4 kcal/mol.⁴

Table CCSD(T) barriers heights and reaction energies (in kcal/mol).

$$H + CH_3OH \rightarrow CH_2OH + H_2$$

Method	ΔV_f^\ddagger	ΔV_r^\ddagger	ΔE
cc-pVQZ	9.702	15.718	-6.016
cc-pV5Z	9.801	15.843	-6.042
CBS _{Q-sz}	9.8	15.9	-6.1

$$H + CH_3OH \rightarrow CH_3O + H_2$$

cc-pVQZ	15.099	12.012	3.087
cc-pV5Z	15.281	11.919	3.361
CBS _{Q-sz}	15.5	11.8	3.6

$$H + CH_3OH \rightarrow CH_3 + H_2O$$

cc-pVQZ	24.934	52.144	-27.210
cc-pV5Z	24.342	51.718	-27.376
CBS _{Q-sz}	23.7	51.3	-27.6

Conclusions

All stationary points were identified for local minima and transition states by vibrational analysis for the H + CH₃OH hydrogen abstraction reactions. BB1K give energies, geometries and frequencies in slight better agreement with the CCSD(T) results than the others tested HF-DFT methods. The results suggest that barrier heights and electronic reaction energies were calculated within chemical accuracy.

Acknowledgments

CNPq, FAPESP.

¹ Pardo, L.; Banfelder, J. R.; Osman, R, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2382.

² Zhao, Y.; Lynch, B. J. Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2715.

³ Halkier, A.; Helgaker, T.; Jørgensen, K.; Klopper, W.; Koch, H.; Olsen, J.; Wilson, A. K., *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 45.

⁴ Pu, J; Truhlar, D. G., *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 773.

O MÉTODO DA COORDENADA GERADORA NA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.

E. Orestes^{1*} (PG), A. B. F. da Silva¹ (PQ) e K. Capelle² (PQ)

¹ Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 380, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil.

² Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 369, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil.

* ednilsom@iqsc.usp.br

Palavras Chave: Funcional da densidade, coordenada geradora, função de onda.

Introdução

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) constitui atualmente uma ferramenta poderosa no estudo da estrutura eletrônica na matéria¹. Sua flexibilidade permitiu que fosse estendida com sucesso a fenômenos que envolvem estados excitados assim como aqueles que são dependentes do tempo, além de outros². O sucesso alcançado pela DFT pode ser exemplificado pelo Prêmio Nobel de Química de 1998, conferido a Walter Kohn, idealizador da DFT³.

Por outro lado, o Método da Coordenada Geradora (GCM), desenvolvido na década de 1950 na Física Nuclear por Wheeler e colaboradores⁴, representa a função de onda de muitos corpos por uma superposição de determinantes de Slater carregando uma coordenada geradora introduzida no Hamiltoniano auxiliar que os geraram. A contribuição de cada determinante na aproximação da função de onda de muitos corpos é determinada por uma função definida variacionalmente, fornecendo ainda as energias variacionais do sistema sob estudo.

GCM/DFT

Em 2003, uma conexão entre o GCM e a DFT foi estabelecida⁵ permitindo obter energias variacionais dentro do esquema Kohn-Sham (KS) de equações e funções de onda de muitos corpos que podem ser usadas na obtenção de outros observáveis. Um teste inicial com a série isoeletrônica do Hélio demonstrou a viabilidade desta nova aproximação. O estudo dos estados excitados destes sistemas sob esta nova aproximação estão em andamento assim como sua extensão para casos dependentes do tempo focando o cálculo de probabilidades de ionização simples e duplas (não-sequencial) do átomo de Hooke⁶.

Neste trabalho, faz-se um estudo mais profundo dos resultados obtidos o estado fundamental da série isoeletrônica do Hélio por

meio das energias totais e dos valores esperados do operador r^i (para $i = -2, -1, 0, 1$ e 2) obtidos por meio da aproximação para a função de onda de muitos obtida com este procedimento. Com isto, verifica-se a influência sobre os resultados para diferentes aproximações para o potencial de troca e correlação (x_c) como funcional da densidade, dos diferentes conjuntos de coordenadas geradoras (malhas dos pontos de discretização) utilizados e da forma como modificam o Hamiltoniano KS.

Resultados e Discussão

Os resultados mostram que a influência tanto das diferentes aproximações para o potencial de x_c quanto dos diferentes termos do Hamiltoniano KS que são modificados pelo coordenada geradora pode ser compreendida até certo ponto. No entanto, ainda é inconclusiva a influência da utilização de diferentes conjuntos de coordenadas geradoras nos resultados finais indicando a necessidade de estudos mais abrangentes e detalhados sobre este aspecto.

Por fim, são apresentadas sugestões de procedimentos para entender melhor a influência da escolha das coordenadas geradoras e da sua correlação com os termos a serem modificados no Hamiltoniano KS.

Agradecimentos

Este trabalho recebeu suporte financeiro da CAPES.

¹ R. G. Parr e W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989). K. Capelle, *Braz. J. Phys.* **36**, 1318 (2006).

² M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke e E. K. U. Gross, *Time-dependent density functional theory*, (Berlin Heidelberg: Springer, 2006).

³ W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).

⁴ D. L. Hill e J. A. Wheeler, *Phys. Rev.*, **89**, 1102 (1953). J. J. Griffin e J. A. Wheeler, *Phys. Rev.*, **108**, 311 (1957).

⁵ K. Capelle, *J. Chem. Phys.*, **119**, 1285 (2003).

⁶ E. Orestes, K. Capelle, A. B. F. da Silva e C. A. Ullrich, The generator coordinate method in time-dependent density-functional theory: memory made simple., *J. Chem. Phys.*, (no prelo).

ISOTOPIC DIPOLE MOMENTS OF WATER CLUSTERS

*Gustavo G. de Castro Amorim¹ (IC), Leonardo Gabriel Diniz¹ (PG), Mario Sergio Mazzoni² (Pq), José Rachid Mohallem¹ (Pq)

¹Laboratório de Átomos e Moléculas Especiais,² Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais
ggca@fisica.ufmg.br, rachid@fisica.ufmg.br

Palavras Chave: *Isotopic Dipole Moments, Water Clusters, DFT.*

Introduction

Water clusters are most investigated objects due to their importance in many chemical and biological systems. Their study is the first step in the understanding of condensed water. The most studied clusters properties are equilibrium geometries and electronic properties like binding energies and electrical dipoles.

In this work we calculate, for the first time, DFT electrical dipole moments of water clusters due to isotopic asymmetry. We use an updated version of the deMon program [1] that includes the finite nuclear mass correction already reported for MO type calculations [2]. The clusters considered here are $(\text{H}_2\text{O})_n$, for $n=1,4,6$ and 8 .

Results

For each cluster, hydrogen (H) atoms are replaced with deuterium (D) atoms, thus breaking the cluster symmetries and generating the dipoles. For the monomer, dimer and trimer, a 6-311++G(3df, 3pd) basis set was used; for the others, the DZVP basis set available in deMon was used. For example, the isotopic dipole moment (just pointing from D to H) of the monomer with the above basis set gives $1,176 \times 10^{-3}$ D, to be compared with 1.020×10^{-3} D (DFT) and 1.431×10^{-3} D (MP2) obtained with a basis set specially designed for this [3].

Different configurations are tested to search for the larger dipole moments. The dimer ($n=2$) presents a standard dipole moment of 2.6016 D (Debye), while $(\text{HDO})_2$ gives 2.5996 D to 2.6018 D, depending on the isotopic configuration. With the trimer we obtain 1.2040 D, while the larger variation was obtained with the replacement of the two H atoms out of the plane of the oxygen atoms by D atoms, namely 1,2026 D.

The tetramer, hexamer and octamer are very interesting cases, because they have zero regular dipole moments. The O atoms form planes in which lay the H atoms that make H-bonds, while the remaining H atoms lay out of the plane. With isotopic substitution of these last H atoms, we obtain $2,1 \times 10^{-3}$ D for the tetramer and $3,2 \times 10^{-3}$ D for the hexamer. Note that this last value is

about 4 times the dipole moment of HD and 3 times the dipole moment of the monomer.

These larger values are obtained by the replacement of all H atoms above (or below) the cluster plane by D atoms.

An octamer is made of two tetramers. Again, with isotopic substitution of the H atoms that lay out of the plane, we obtain 4.1×10^{-3} D, the largest so far. Presently, we are calculating the hexamer and the octamer in different almost degenerate geometries

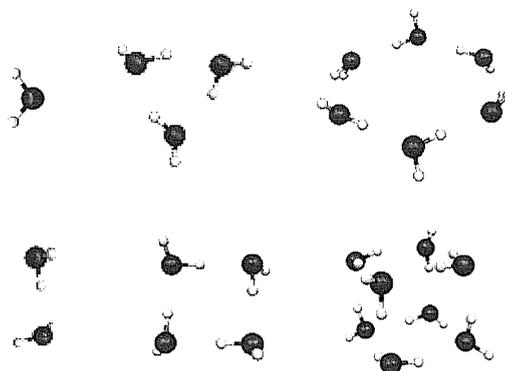


Figure 1. Some water clusters.

Discussion

We are obtaining progressively larger isotopic dipole moments for increasing cluster sizes. At these magnitudes, they are already measurable, so that calculations of regular dipole moments should include them. In cases they are the only dipole moments, cluster properties may be interestingly affected.

Acknowledgements

Supported by Fapemig and CNPq.

¹ DeMon2k, Andreas M. Köster, Patrizia Calaminici, Mark E. Casida, Roberto Flores-Moreno, Gerald Geudtner, Annick Goursot, Thomas Heine, Andrei Ipatov, Florian Janetzko, Jorge M. del Campo, Serguei Patchkovskii, J. Ulises Reveles, Dennis R. Salahub, Alberto Vela, deMon developers, 2006.

² Gonçalves, C. P. and Mohallem, J. R., J. Comput. Chem., 25 (2004) 1736.

³ Assafrão D. and Mohallem J. R., J Phys B: At. Mol. Opt. Phys. 40 (2007) F85.

A NATUREZA DAS INTERAÇÕES NOS COMPLEXOS FORMADOS ENTRE H₂S E (CH₃)₂S COM O RADICAL ·OH.

Renato Luis Tâme Parreira (PQ), Sérgio Emanuel Galembeck (PQ)*

*segalemb@usp.br

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto – SP, Brasil.

Palavras Chave: Interação S...O, H₂S, (CH₃)₂S, ·OH, NBO, AIM.

Introdução

Grande parte dos compostos de enxofre presentes na atmosfera, sobretudo (CH₃)₂S, são produzidos e emitidos em áreas oceânicas¹. Estas espécies são importantes na formação de aerossóis¹, uma vez que seus processos de oxidação fotoquímica podem dar origem a diversos derivados de enxofre. Durante o dia, a degradação do DMS é efetuada principalmente pela reação com o radical ·OH^{1,ii}. Apesar dos esforços despendidos para a elucidação do mecanismo de reação e de aspectos estruturais, cinéticos, termoquímicos e energéticos, a natureza química da interação não usual S...O nos complexos (CH₃)₂S...OH· (Figura 1) e H₂S...OH· não foi totalmente compreendida^{iiiiv}.

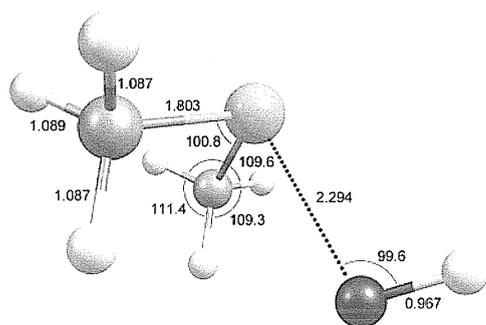


Figura 1. Geometria de equilíbrio, (CH₃)₂S...OH·.

No presente trabalho, a caracterização e a natureza da interação S...O nos complexos (CH₃)₂S...OH· e H₂S...OH· foram investigadas com o uso dos métodos NBO (Natural Bond Orbital), NRT (Natural Resonance Theory) e AIM (Atoms in Molecules).

Resultados e Discussão

A energia de ligação para o complexo com (CH₃)₂S (13,96 kcal/mol) é, aproximadamente, o dobro da obtida para o complexo com o H₂S, refletindo a maior estabilidade e a maior força da interação entre os monômeros no complexo (CH₃)₂S...OH·.

Tabela 1. Densidades de spin.

Átomo	Spin densities		
	·OH	H ₂ S...OH	(CH ₃) ₂ S...OH
O	1,01	0,73	0,58
S		0,30	0,47

A acomodação do elétron desemparelhado na estrutura de equilíbrio dos complexos requer o compartilhamento da densidade de spin (Tabela 1) entre os átomos de oxigênio e enxofre, correspondendo às ligações S–O longas. De acordo com a análise NBO, a estabilidade dos complexos é decorrente da interação entre os orbitais “p” do enxofre (n_{pS}) e “p” antiligante do oxigênio do radical (n_{p^*O}), $n_{pS} \rightarrow n_{p^*O}$. Essa interação é cerca de três vezes maior no complexo com (H₃C)₂S do que no complexo com o H₂S. O método NRT indicou que a estrutura de ressonância que contém a ligação entre os átomos de enxofre e oxigênio contribui com 31% e 48% nos complexos H₂S...OH· e (CH₃)₂S...OH·, respectivamente. A análise topológica (AIM) revelou a existência do ponto crítico de ligação (BCP) entre os átomos de enxofre e oxigênio. Com relação à natureza da interação S...O, tanto $H(r_{CP})$ quanto a relação $-G(r_{CP})/V(r_{CP})$ (Tabela 2) sugerem uma natureza parcialmente covalente para essa interação nos complexos estudados.

Tabela 2. Densidades de energia local.

BCP S...O	H ₂ S...OH·	(H ₃ C) ₂ S...OH·
$G(r_{cp})$	0,0298	0,0405
$V(r_{cp})$	-0,0320	-0,0488
$H(r_{cp})$	-0,0022	-0,0083
$-G(r_{cp})/V(r_{cp})$	0,9312	0,8299

Conclusões

O radical ·OH interage mais fortemente com o (CH₃)₂S do que com o H₂S e a estabilidade dos complexos é decorrente da interação $n_{pS} \rightarrow n_{p^*O}$. Nos complexos, a densidade de spin foi redistribuída entre os átomos de O e S. Os critérios baseados nas densidades de energia locais sugeriram uma natureza covalente parcial para a interação S...O.

Agradecimentos

CNPq (302014/2004-7), FAPESP (04/02985-5 e 01/06101-6), CAPES/PROAP e LCCA-USP.

L. Wang, J. Zhang, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 543 (2001) 167.

A. Gross, I. Barnes, R. M. Sørensen, J. Kongsted, K. V. Mikkelsen, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 8659.

I. Fourré, J. Bergès, J. Phys. Chem. A 108 (2004) 898.

F. Tureček, Collect. Czech. Chem. Commun. 65 (2000) 455.

SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL DO SISTEMA He_3

Alessandra F. Albernaz Vilela^{1*} (PQ)
alevilela2002@yahoo.com.br

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, CEP 70919-970 Brasília – DF.

Palavras Chave: ajuste, superfície de energia potencial, He_3

Introdução

Pequenos *clusters* de gases nobres são objetos de estudos, tanto experimental quanto teórico, nas últimas décadas. O desenvolvimento de novas técnicas experimentais, dinâmica de espalhamento, vários modelos de potenciais interatômicos, Superfícies de Energia Potencial, são exemplos de objetos de investigação para estes *clusters*. Neste trabalho, a Superfície de Energia Potencial, SEP, é representada pela soma das contribuições das energias potenciais dos diferentes subsistemas. Este método é conhecido como MBE¹ (Many-Body Expansion). A energia total do sistema é dada pela expressão:

$$V_{ABC} = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) \quad (1)$$

para um sistema de triatômico.

Os termos de dois e três corpos são definidos pelas expressões:

$$V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) = \frac{c_0 e^{-\alpha_{AB} R_{AB}}}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N c_i \rho_{AB}^i \quad (2)$$

$$V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) = \sum_{i,j,k} c_{ijk} \rho_{AB}^i \rho_{BC}^j \rho_{AC}^k \quad (3)$$

onde $\rho_{AB} = R_{AB} e^{-\beta_{AB} R_{AB}}$ com $l = 2$ ou 3 .

Os parâmetros lineares c_i , $i = 1, 2, \dots, N$, e os parâmetros não-lineares α e β , das equações (2) e (3) são determinados pelo ajuste dos pontos *ab initio* dos fragmentos diatômicos.

Resultados e Discussão

A superfície de energia potencial do sistema He_3 neutro foi determinada através do ajuste de uma função analítica para os pontos *ab initio*, utilizando o programa desenvolvido por A. Aguado e M. Paniagua². Para a molécula de Hélio, foram calculados 94 pontos *ab initio*. Para se construir a SEP, foi determinada uma malha regular de intervalos de 0.2 \AA , $1.0 \leq R_{\text{He-He}} \leq 11.0 \text{ \AA}$,

e para os ângulos θ iguais a 30° , 45° , 60° , 90° , 120° , 160° e 180° ; o que corresponde a um total de 18207 configurações nucleares diferentes. Destes 18207, foram usados para o ajuste da superfície, 2601 pontos *ab initio*. Tanto para o diátomo quanto para o triátomo, usou-se a base aug-cc-pvtz e o nível de cálculo QCISD(T), usando o programa Gaussian 03³.

Para os ajustes dos termos de dois e três corpos, obteve-se um erro de $2.8 \times 10^{-6} \text{ kcal/mol}$ e 2.6 kcal/mol , respectivamente. Na figura 1, está o resultado do ajuste da SEP, juntamente com seus contornos isoenergéticos para a configuração angular de $\theta = 60^\circ$, cuja separação é de 0.0325 kcal/mol .

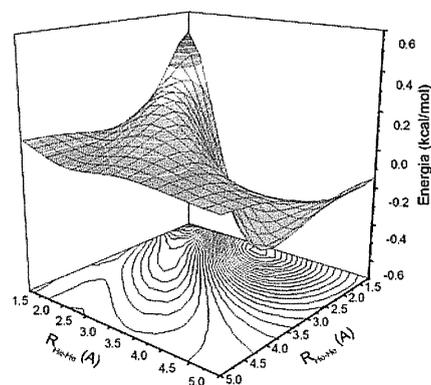


Figura 1. SEP ajustada do sistema He_3 para a configuração angular $\theta = 60^\circ$.

Agradecimentos

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento desse trabalho.

¹ J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley and A. J. C. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions*, Wiley, 1984.

² A. Aguado and M. Paniagua, *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 1265.

³ M. J. Frisch et. al., Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., 2003, Pittsburgh PA.

ESTUDOS TEÓRICOS DAS ROTAS DE HIDRÓLISE E INTERAÇÕES MOLECULARES DE COMPOSTOS PALADACICLOS QUE APRESENTAM ATIVIDADE ANTI-TUMORAL.

Tatiane F. Moraes¹ (PG)* tatianefm@umc.br e Kaline Coutinho² (PQ)

¹ Universidade de Mogi das Cruzes, CP 411, 08701-970, Mogi das Cruzes, SP, Brasil.

² Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970, São Paulo, SP, Brasil

Palavras Chave: Cálculos quânticos, simulação computacional, efeito solvente, processo reativo e enantioselectividade

Introdução

Paladaciclos são compostos organometálicos que possuem uma ligação covalente C-Pd, e uma ligação ovalente dativa N→Pd, com a formação de um ciclo. Alguns enantiômeros quirais R(+) e S(-) do paladaciclo derivado da N,N-dimetil-1-fenetilamina (representados na Figura 1) têm sido sintetizados e estudados, nos laboratórios da Universidade de Mogi das Cruzes pelo Prof. Antônio C. F. Caires. Em análises experimentais essas moléculas mostraram uma significativa antioselectividade o qual o enantiômero S(-) apresenta uma atividade antitumoral impedindo de forma significativa a formação de tumor *in vitro*, enquanto o enantiômero R(+) mostrou-se inativo nas mesmas condições. Estudamos possíveis rotas de hidrólise dos enantiômeros R(+) e S(-) utilizando cálculos quânticos e simulações computacionais para auxiliar no entendimento da interação dos mesmos com o meio biológico e sua enantioselectividade.

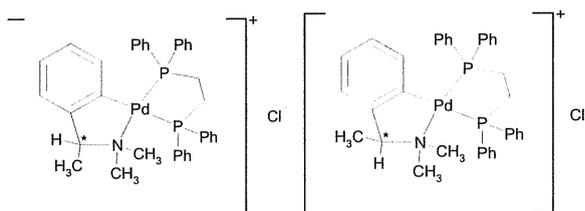


Figura 1: Representação esquemática dos enantiômeros que serão estudados na forma iônica: $[Pd(S(-), C^2, N-dmpa)](dppe)Cl$ e $[Pd(R(+), C^2, N-dmpa)](dppe)Cl$. O asterisco identifica o carbono quiral e Ph representa, por simplificação, grupo fenil.

Resultados e Discussão

Inicialmente estudamos os enantiômeros R(+) e S(-) isoladamente onde analisamos a geometria otimizada, a energia interna e a distribuição eletrônica. De forma análoga, analisamos o processo de hidrólise envolvendo as quatro ligações do paládio e para cada uma foram estudadas duas possibilidades: quando o próton da água se liga ao paládio e quando a hidroxila se liga ao paládio. Desta forma, foi possível analisarmos as diferenças dos complexos hidrolizados e calcularmos a variação da energia de hidratação de cada um.

Com a análise dos resultados, encontramos quebra desfavoráveis do ponto de vista energético para as quebras Pd-P e Pd-N, e quebra favorável apenas para a ligação Pd-C.

Identificamos nas ligações Pd-N e Pd-C diferenças marcantes com relação à quiralidade. Na quebra dessas ligações do S(-), observamos que a hidroxila da água pode interagir com os átomos de hidrogênio ligados ao grupo metil (ligantes do átomo de N) e também ao átomo de hidrogênio ligado ao carbono quiral, porém no R(+) esse átomo está do lado oposto à hidroxila como mostra as Figuras 2. Portanto numa possível quebra dessas ligações, no S(-) existe uma possibilidade maior de ocorrer mais interações intermoleculares, comparado ao R(+), o que nos indica a possibilidade de explicarmos a enantioselectividade.

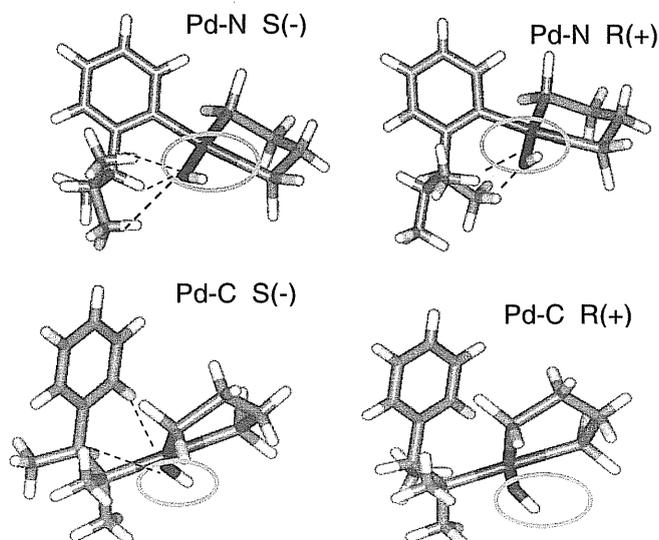


Figura 2: Geometrias estaveis das moléculas formadas na quebra da ligação Pd-N e Pd-C dos enantiômeros S(-) e R(+). Em destaque a hidroxila ligada ao paládio depois da reação com a água.

Conclusões

Desta forma, concluímos que as ligações Pd-N e Pd-C foram as que indicaram diferenças marcantes com relação à quiralidade presente nas moléculas estudadas. Ainda analisando a ligação Pd-C, a energia de hidratação encontrada foi de -6.4 kcal/mol para o S(-) sendo, portanto uma quebra favorável. Este resultado pode ser um fator importante para a explicação da atividade biológica do enantiômero S(-) ser mais ativa em células antitumorais comparada ao enantiômero R(+).

Agradecimentos

Financiamento: FAEP/UMC, FAPESP e CNPq

THERMODYNAMICS OF β -CYCLODEXTRIN COMPLEXATION WITH CAFFEINE IN AQUEOUS SOLUTIONS

Gunar V.S. Mota (PQ)^{1*}, Marcos R. M. Chagas (IC)¹, Fábio L.P. Costa (PG)², Antônio M. J. Chagas (PQ)³

¹NUCEM, CCET, UFS, 49100-000, São Cristóvão, SE, Brazil. Corresponding Author: gunar@ufs.br

²NPPN, IQ, UFRJ, 21941-590, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

³Dep.Fis., CCEN, UFPA, 66075-110, Belém, PA, Brazil.

Palavras Chave: β -Cyclodextrin, Caffeine, Monte Carlo Simulation, DICE program.

Introduction

The caffeine are known to play an important role in biochemical and physiological processes in living organisms¹ and widely used in pharmacology. Like many other medicine, they are poor soluble in aqueous solution². Methods for their encapsulation by Cyclodextrin are being developed today in order to increase their solubility in water. The Cyclodextrin cavity is hydrophobic, while its external surface is hydrophilic. Therefore, this macrocycle can form water-soluble inclusion complexes with nonpolar molecules where there is a dissociation gradually to liberate a "guest" hidden inside³. The purpose of this work is to study of the β -Cyclodextrin to form inclusion complexes with caffeine in an aqueous solution at 298.1 K. The caffeine has side hydrophobic CH₃ groups which, probably, can acts as the center of complexation with β -Cyclodextrin. The simulation was performed using the DICE program⁴ with geometry being fully optimized by PM3 method with MOPAC package⁵. For UV spectrum were performed with ZINDO package⁶.

Results and Discussion

We performed a Monte Carlo (MC) simulation of the complexation of the caffeine in β -Cyclodextrin in aqueous solution, where the SPC model for water was used to simulate an aqueous solution. To obtain the average number of the water molecules inside the cavity of the β -Cyclodextrin, we analyzed the Radial Distribution Function (RDF) between center-of-masses of β -Cyclodextrin and caffeine. Figure 1a shows the distribution of caffeine inside β -Cyclodextrin. For distance below 4.45 Å we obtain an average of three molecules (one caffeine and two water) inside the cavity. The external distribution (that correspond to water) is beyond 7.45 Å for LJ model. It is possible to observe more two solvation shell and the distribution for continuum. The first solvation shell is obtained for 10.15 Å and the compartment of after this shell. It was performed a UV spectrum calculation carry out partial resulted obtained for caffeine in β -Cyclodextrin in aqueous solution, where is shown the main transition inside of the visible spectrum (Figure 1b).

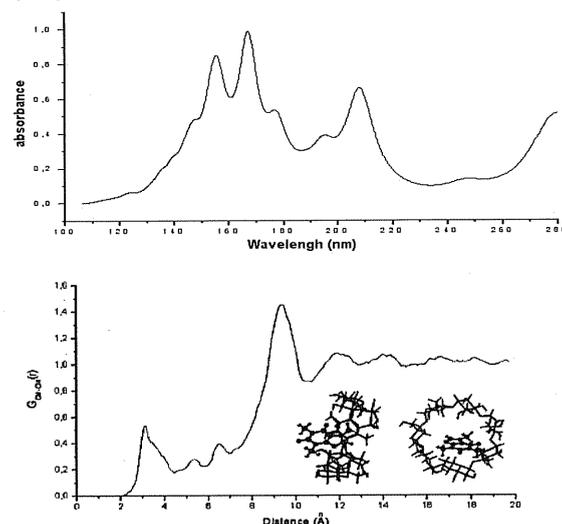


Figure 1. a) Radial distribution function for between center-of-masses of β -Cyclodextrin and caffeine. b) spectrum of β -Cyclodextrin and caffeine in aqueous solution.

Conclusion

Monte Carlo simulation of the study of the complexation of caffeine in β -Cyclodextrin shows an average of the molecules (one caffeine and two water) inside the cavity. The established capability of the β -Cyclodextrin to recognize caffeine in aqueous solution can find practical use in the development of encapsulation processes and the solution of problems associated with increase in solubility of this compound in water.

Acknowledgment

The authors thank the COPES and Dr. Nivan Beze Jr. by use of their computational facilities.

¹ Metzler, D.E., *Biochemistry: The Chemical Reaction of Living Cells*, 1st ed., New York: Academic (1977).

² Jones, M., *Biochemical Thermodynamics*, Ed. Amsterdam: Elsevier, 1979.

³ Terekhova, I.V., Lapshev, P.V. and Kulikov, O.V., *Russian Journal of Chemical Physics*, 2003, **29**, 73.

⁴ Coutinho, K. and Canuto, S. *DICE: A Monte Carlo program for molecular liquid simulation*. USP, Brazil, V2.9, 2003.

⁵ MOPAC Program Version 6 (QCEP 455).

⁶ **ZINDO Package**, Quantum Theory Project, Williamson Hall, University of Florida 1990.

A MIXED QUANTUM/CLASSICAL METHOD TO CALCULATE THERMAL RATE CONSTANTS FOR HYDROGEN TRANSFER PROCESSES IN SOLUTION AND ENZYMES

Gustavo Pierdominici-Sottile and Juliana Palma
Centro de Estudios e Investigaciones, Universidad Nacional de Quilmes
Argentina.

Numerous relevant processes in biology involve proton, hydrogen or hydride transfer. Because of the small mass of the hydrogen nucleus these reactions usually present important quantum effects. Moreover, these reactions occur in condensed phase and the experimental evidence supports the idea that the transference is modulated by the interaction of the reacting species with the environment. Because of these characteristics, the theoretical treatment of these processes becomes quite involved. One common strategy is to treat a few degrees of freedom using quantum mechanics, while the rest of the system is treated using classical mechanics.

We have developed a program to calculate thermal rate constants for proton transfer reactions in solution and enzymes. The program makes use of a formulation developed by W.H. Miller, which is based on the computation of the flux-flux autocorrelation function¹. In its current version, the program allows the quantum treatment of one or two degrees of freedom, while the rest of the system is treated classically. Contrary to the most widely used approaches, which are based on the transition state theory, the formulation we use incorporates tunneling, recrossings and non-

equilibrium solvation effects as an integral part of the calculation. Therefore no *ad-hoc* corrections are needed to account for these important effects.

In our presentation we will evaluate the strengths and drawbacks of our program through the analysis of the results obtained with model systems. Then, we will show some preliminary results corresponding to the study of an enzymatic reaction that has been extensively studied in our group during the last years^{2,3}.

- 1) "Quantum and semiclassical theory of chemical reaction rates", W.H. Miller, Faraday Discussion **110**, 1-21, (1998).
- 2) "Quantum study on the structure of the active site of Methylamine Dehydrogenase", G. Pierdonimici-Sottile, J. Echave and J. Palma, International Journal of Quantum Chemistry, **105** (6), 937-945, (2005).
- 3) "Molecular dynamics study of the active site of Methylamine Dehydrogenase", G. Pierdonimici-Sottile, J. Echave and J. Palma, The Journal of Physical Chemistry B, **110** (23), 11592-11599, (2006).

GERAÇÃO AUTOMÁTICA DE TOPOLOGIAS MOLECULARES

André A. S. T. Ribeiro* (IC), Bruno A. C. Horta (PG), Ricardo B. De Alencastro (PQ). aastr@yahoo.com.br

LabMMol, Laboratório de Modelagem Molecular, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CT, Bloco A, lab. 609, Rio de Janeiro, RJ 21941-909, Brazil.

Palavras Chave: topologia, campo de força, dinâmica molecular

Introdução

A utilização de métodos de dinâmica molecular clássica no tratamento de sistemas biomoleculares vem se tornando cada vez maior. Campos de força empíricos são utilizados no cômputo das interações, visto que, geralmente, as grandes dimensões do sistema não permitem o uso de métodos ab initio. Um dos problemas do uso de campos de força é a necessidade da criação de um arquivo de topologia para cada nova molécula a ser calculada.

A topologia de uma molécula reúne informações sobre a conectividade de cada átomo presente no sistema e o ambiente químico no qual está inserido. A determinação correta dessas informações é essencial para uma dinâmica bem-sucedida, uma vez que os parâmetros do campo de força dependem deste ambiente químico, isto é, do tipo de átomo (*atom type*).

Os pacotes computacionais para dinâmica molecular, tais como GROMACS¹ e AMBER², contêm rotinas para criação automática de topologias, entretanto, no caso de não-peptídeos, tais como possíveis inibidores de uma enzima, o reconhecimento do ambiente químico de cada átomo não é satisfatório.

Considerando a inexistência de rotinas computacionais de geração automática de topologias para campos de força com descrição explícita de todos os átomos, teve-se como objetivo neste trabalho o desenvolvimento de um programa com esta função.

Resultados e Discussão

O programa foi desenvolvido para criar topologias para o pacote GROMACS, utilizando o campo de força OPLS-AA³ e a linguagem de programação Perl.

A determinação da conectividade de cada átomo foi baseada na comparação da distância interatômica com distâncias de ligação encontradas na literatura. Também é necessário especificar, baseado na lista de átomos ligados, os conjuntos de ângulos, diedros e pares 1-4. Foram desenvolvidos critérios de seleção de ambiente químico, baseados na valência e conectividade de cada átomo, para todos os *atom*

types especificados pelo campo de força. As cargas parciais de cada átomo foram determinadas a partir do ajuste ao potencial eletrostático quântico (GAMESS)⁴ com restrição hiperbólica e carga-alvo igual a zero.⁵ Foi desenvolvida uma rotina própria para o ajuste das cargas.

Conclusões

As topologias geradas para um conjunto de moléculas-teste foram inspecionadas e revelaram a adequação do programa à exigência de reconhecimento de ambiente químico. Metodologias alternativas (mais rápidas) para determinação de cargas pontuais estão sendo incorporadas ao programa, assim como sua adequação a outros campos de força disponíveis no GROMACS e no AMBER. O código final será disponibilizado para download na homepage do LabMMol (Laboratório de Modelagem Molecular).

Agradecimentos

CNPq e FAPERJ

¹ Lindahl, E.; Hess, B.; van der Spoel, D. *J. Mol. Mod.* **2001**, *7*, 306

² Case, D. A.; Cheatham, T.; Darden, T.; Gohlke, H.; Luo, R.; Merz, K. M.; Onufriev, A.; Simmerling, C.; Wang, B.; Woods, R. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 1668

Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11225

⁴ Schmidt, M. W.; Balbridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M.S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347

⁵ Baily, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10269

Molecular Dynamics study of the Local Anesthetics Tetracaine, Lidocaine and Benzocaine in Biological Membrane

Rafael C. Bernardi (PG)^{1*}, Diego E. B. Gomes (PG)¹, Ricardo Gobato (PG)², André T. Ota (PQ)², Carlton A. Taft (PQ)³, Pedro G. Pascutti (PQ)¹

¹ Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil

² Departamento de Física – Universidade Estadual de Londrina, Brazil

³ Departamento de Física Aplicada – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Brazil

* bernardi@cbpf.br

Key-words : Local Anesthetics, DPPC, Molecular Modeling, Molecular Dynamics.

Introduction

The local anesthetics (LA) known nowadays are drugs derived from cocaine, and they are largely applied in surgery. We have made Density Functional calculations and Molecular Dynamics simulations to investigate the structure and pharmacological action of local anesthetics tetracaine, lidocaine and benzocaine. The Molecular Dynamics simulations were made in a NPT ensemble, in a box with 64 lipids (DPPC, dipalmitoyl-phosphatidylcholine) and 3822 water molecules, on both unprotonated and protonated forms of the local anesthetic. The LA probably affect the cellular membrane, and it is possible that it is their charged form that interact with the ion channels, causing the interruption of the nervous impulse. However, other studies suggest that the neutral molecule penetrates more easily into the membrane. There are many controversies about how exactly the LA acts upon the nervous system, so this study aims to determine the molecular details of LA interaction with lipids and its arrangement at the water/membrane interface.

Results and Discussions

Quantum Mechanics calculations of LA molecular structures were made consecutively through various methods, until reasonable values for their charges and atomic coordinates were acquired. The results were very similar to those found in the literature, concluding that quantum calculations also show the displacement of atomic charges in the molecules of the LA.

The analysis of the dynamics shows that the charged form of the molecules does not cross the water/membrane interface, remaining stable and oriented at the interface. In contrast, despite of its polar groups, the neutral form can easily go through the interface, entering the membrane.

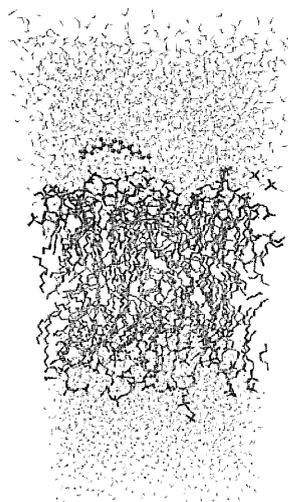


Figure 1. Representation of DPPC bilayer and Local Anesthetic tetracaine.

Conclusions

The dynamics of LA/DPPC system shows that its charged form does not cross the water/membrane interface and the neutral form can easily go through the interface, entering the membrane, which agrees with the most recent experimental results. The general simulation results shown that biological membranes have a catalytic effect for molecular interactions, reducing ligand degrees of freedom, stabilizing translational and rotational movements and orienting molecules for a better receptor-ligand interaction.

Acknowledgements

The authors are grateful for the support from CNPq, CAPES and FAPERJ.

¹ Bernardi, R. C.; Gomes, D. E. B.; Pascutti, P. G.; Ito, A. S.; Ota, A. T.; *Int. J. Quan. Chem.* **2006**, 106, 1277.

² Bernardi, R. C.; Gomes, D. E. B.; Pascutti, P. G.; Ito, A. S.; Taft, C. A.; Ota, A. T.; *Int. J. Quan. Chem.* **2007**, 107, 1642.

³ Bernardi, R. C.; Gomes, D. E. B.; Ito, A. S.; Ota, A. T.; Pascutti, P. G.; Taft, C. A.; *Mol. Sim.* [in press]

⁴ Tielenan, D. P.; Berendsen, H. J. C.; *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 4871.

⁵ Fraceto, L. F.; Spisni, A.; Schreier, S.; de Paula, E.; *Bioph. Chem.* **2005**, 115, 11.

Molecular modeling of the inhibition of phospholipase A₂ by polyhydroxy phenolic compounds

Elizabete R. M. Bezerra^{1,*} (IC), Felipe T. D. de Lima¹ (IC), Clebson L. Veber³ (PG), José A.F.P. Villar³ (PG), Alfredo R.M. Oliveira³ (PG), Jamal S. Chaar¹ (PQ), Moacyr Comar Jr.¹ (PQ), K.M.T. Oliveira¹ (PQ), Sérgio Marangoni² (PQ), Saulo L. da Silva¹ (PQ)

¹Depto de Química, ICE, Universidade Federal do Amazonas – UFAM, Manaus, AM., 69077-000, Brazil., ²Depto de Bioquímica, IB, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, S.P., 13100-000, Brazil., ³Depto de Química, SCE, Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR., 81531-990, Brazil.

*elizabethemendes@yahoo.com.br

Palavras Chave: PLA₂; phenolic compounds; molecular modeling

Introduction

Phospholipases A₂ (PLA₂) are enzymes that act over cell membrane phospholipids and release arachidonic acid (AA), which is a precursor of pro-inflammatory eicosanoids (prostaglandins (PGs) and leukotrienes (LTs)). Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) reduce the conversion of AA in PGs, but not LTs. The high levels of LTs are directly linked to adverse effects in the gastric and renal tracts as observed in patients that use NSAIDs. Some polyphenolic compounds have already been reported as presenting great capacity of PLA₂ inhibition. In this work we have tested five polyphenolic compounds on PLA₂ (1,3,5-trihydroxy benzene, 1,3-dihydroxy benzene, 2,4,6-trihydroxy acetophenone, 2,4-dihydroxy acetophenone and 2,6-dihydroxy acetophenone). The molecular modeling studies and the quantum-chemical calculations through DFT (Density Functional Theory), together with the experimental results obtained, make the proposition of a probable mechanism of enzyme inhibition possible.

Results and Discussion

In the concentration rate in which the inhibitors were tested, all compounds are able to inhibit the enzymatic activity of PLA₂. However, the compounds A, B and C (1,3,5-trihydroxy benzene, 1,3-dihydroxy benzene and 2,4,6-trihydroxy acetophenone, respectively) were more efficient in inhibiting PLA₂ than the other two acetophenone derivatives (compounds D and E, 2,4-dihydroxy acetophenone and 2,6-dihydroxy acetophenone, respectively). We can observe that the substrate concentration is very important in the kinetic behavior of PLA₂ and, probably, the increase of substrate concentration has provoked a cooperative conformational change in the enzyme that increased the substrate access to the active site. The IC₅₀ calculated values (concentration able to inhibit 50% of the enzymatic activity) were: 6.39 μM, 6.68 μM, 7.35 μM, 16.16 μM and 17.54 μM, for compounds A, B, C, D and E, respectively. Once the catalytic site is well characterized and known, a very consistent molecular model was obtained when compounds A to E were inserted inside the

crystalline structure of PLA₂ from *C. atrox*. When the models were optimized through molecular mechanics utilizing the OPLS method. All compounds could be perfectly adjusted inside the characteristic active site of the enzyme. The aromatic rings occupy the hydrophobic region formed by the aminoacids Leu 2, Phe 5 and Phe 106. Analyzing the models it was possible to observe that compounds A, B and C interact more effectively with PLA₂, since they form hydrogen bonds with Asp 49. The compounds D and E interact with the enzyme just through hydrophobic bonds and consequently, they are less intensely connected to PLA₂. The molecules with hydroxyls that formed hydrogen bonds (compounds A, B and C) showed a potential around 0.7 eV that seems to be an adequate value for interacts with the enzyme. The D compound showed one hydroxyls (position 4) that could form an hydrogen bound with the PLA₂, but its molecular potential is much higher (0.912 eV) than the ones showed by the A, B and C compounds and this value seems to be too high for allow the complex formation between the D compound and the enzyme. The E compound has a potential in value of 0.753 eV that could allow the formation of hydrogen bound, but it doesn't occur because of the hydroxyls absence in position 4, while the hydroxyls in position 2 and 6 are sterically blocked by the acetyl group.

Conclusion

We have inferred that the presence of phenolic hydroxyl really plays an important role in the inhibition of the enzyme. Hence, the compounds A and B were the ones that showed the best results in the tests realized. The presence of an acetyl group in the polyhydroxy phenolic compounds C, D and E can reduce the efficiency in inhibition of the PLA₂ enzymatic activity. Thus the molecule potential is affecting the biological activities studied. The molecules with adequate potential (around 0.7 eV) and that have a non-sterically blocked hydroxyl cause the attenuation of both the enzymatic activity and the induction of edema formation by PLA₂.

Acknowledgement

FAPEAM, CNPq and CAPES

ANÁLISE DE MÉTODOS QUÂNTICOS SEMI-EMPÍRICOS APLICADOS À REAÇÃO DE DIELS-ALDER

Catarina Baldissera (IC)*, Ricardo Luiz Longo (PQ)

Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife-PE, Brasil

*c_baldissera@hotmail.com ou cbaldissera@gmail.com

Palavras Chave: AM1, PM3, RM1, PM6, RHF, cicloadição.

Introdução

A reação entre dieno e dienófilo, denominada de reação de Diels-Alder ou cicloadição [4+2], leva à formação de duas ligações carbono-carbono de forma estereo-específica, régio- e quimiosseletiva. Por isso, a reação de Diels-Alder tem sido largamente aplicada em síntese orgânica com potencial para novos desenvolvimentos, pois a reação pode, por exemplo, ser acelerada quando realizada em água. Dada a sua importância, esta reação tem sido estudada tanto experimental quanto computacionalmente. Entretanto, existem ainda inúmeras questões não esclarecidas quanto ao desempenho dos métodos quânticos para a previsão da reatividade e seletividade, bem como na dicotomia entre os métodos *ab initio* e semi-empíricos sobre a natureza do estado de transição, a saber, síncrono ou assíncrono. Há sugestões de que os métodos semi-empíricos favorecem estados de transição assíncronos devido ao desprezo da matriz de recobrimento na equação de Hartree-Fock. Além disso, os métodos semi-empíricos falham na previsão da aceleração da reação entre 1,3-butadieno e etenos substituídos com grupos ciano. Sendo assim, o objetivo deste trabalho consiste em determinar o desempenho de novos métodos semi-empíricos (RM1 e PM6) para a reação de Diels-Alder, assim, como tentar estabelecer a origem dos problemas apresentados por estes métodos quando aplicados a esta reação.

Resultados e Discussão

As reações entre dienos da Figura 1 e o tetracianoeteno foram selecionadas por apresentarem resultados experimentais e os dienos serem rígidos e simétricos.

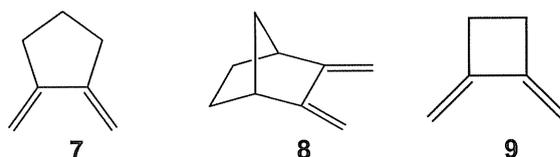
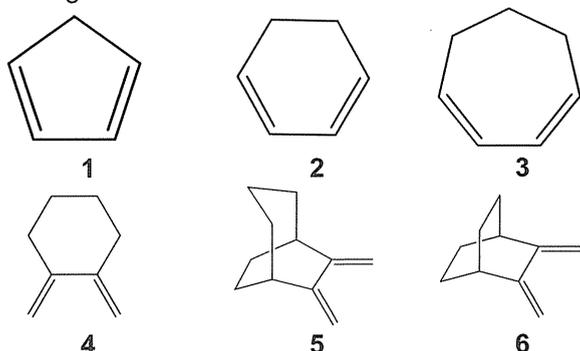


Figura 1. Dienos selecionados para a reação com tetracianoeteno (TCNE).

Os métodos RHF/6-31(d), AM1, PM3, RM1 e PM6 foram utilizados para calcular as estruturas e freqüências vibracionais dos estados de transição (caracterizados por um constante de força negativa) e dos reagentes. A partir destes resultados, obteve-se a energia, a entalpia e a energia de Gibbs de ativação para estas reações, que foram comparadas com as constantes de velocidades experimentais medidas a 293 K em dioxano. Algumas comparações estão apresentadas na Figura 2.

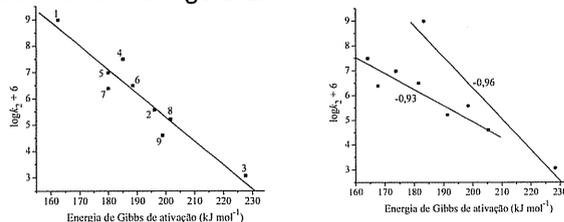


Figura 2. Correlação entre os resultados calculados RHF/6-31G(d) e AM1 com os experimentais.

O método RHF fornece resultados em boa concordância (correlação linear $-0,95$) com os dados experimentais. Já os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 distinguem entre os dienos exocíclicos (4-9) dos endocíclicos (1-3). Entretanto, o método RM1 não apresenta esta distinção e a concordância com os dados experimentais é comparável ao método RHF. Uma análise preliminar sugere que a origem desta discrepância está nos valores superestimados das freqüências vibracionais associadas às deformações C-C-C quando comparada com às deformações C-C-H.

Conclusões

A origem da falha dos métodos semi-empíricos não está no uso da equação de Hartree-Fock, mas provavelmente na parametrização que, por exemplo, não inclui dados sobre freqüências vibracionais.

Agradecimentos

CAPES; CNPq; FINEP; RENAMI.

Investigação Teórica do Mecanismo de Abertura de Anéis Epoxídicos

João Paulo Ataíde Martins (PG) Raimundo Clecio Dantas Muniz Filho (PG), Flávia da Silva Pereira (PG), Márcia Miguel Castro Ferreira (PQ).

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CEP 13083-970 Campinas - SP.

e-mail: marcia@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Epóxidos, DFT, Cargas Atômicas, IRC

Introdução

Epóxidos são éteres cíclicos com anéis de três membros (Figura-1) bastante conhecidos por serem importantes intermediários na síntese orgânica¹.

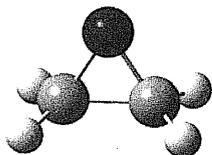


Figura-1. Estrutura molecular de um epóxido.

Em virtude da tensão angular e da polaridade desta classe de moléculas, reações que envolvem a abertura deste anel são suscetíveis a uma grande variedade de ataques nucleofílicos.

Na Figura-2, apresentamos uma provável rota de abertura do anel epoxídico, catalisada por ácido, frente a um ataque de um nucleófilos.

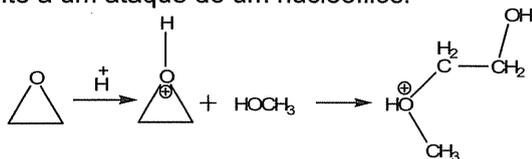


Figura-2. Provável mecanismo de abertura do anel epoxídico.

A proposta deste trabalho é investigar teoricamente o mecanismo de reação de abertura do anel dos compostos C_2H_4O , $C_2H_3OCH_3$ e $C_2H_2O(CH_3)_2$, catalisadas por ácidos e bases, analisando variáveis tais como, cargas atômicas, potencial eletrostático e a energética da reação.

Cálculos de otimização de geometria e frequência vibracional foram realizados usando o método DFT/B3LYP e o conjunto de base 6-311G(d,p). Para um melhor entendimento do mecanismo de reação, cálculos de IRC estão sendo aplicados, iniciando a partir da estrutura otimizada do estado de transição, e usando um passo de $0,100 \text{ (a.m.u)}^{1/2} \cdot \text{bohr}$.

Resultados e Discussão

Segundo a literatura², quando esta reação é catalisada por um ácido, o ataque do nucleófilo ocorre preferencialmente no carbono mais substituído. Por outro lado, quando ela é catalisada por uma base, este ataque ocorre preferencialmente no carbono menos substituído. Analisando a Tabela-1, que se refere aos valores de cargas atômicas de Mülliken para epóxidos catalisados em meio ácido e

básico, pode-se confirmar que quando a reação é catalisada pelo ácido, o ataque ocorre no carbono mais substituído (C_1).

Tabela-1. Valores de cargas atômicas de Mülliken para epóxidos catalisados por ácido e meio básico.

Meio ácido	C_1	C_2
C_2H_4O	-0,173	-0,173
$C_2H_3O(CH_3)$	0,086	-2,999
<i>cis</i> - $C_2H_2O(CH_3)_2$	-0,027	-0,026
<i>trans</i> - $C_2H_2O(CH_3)_2$	-0,064	-0,010
$C_2H_2O(CH_3)_2$	0,421	-0,458
Meio Básico	C_1	C_2
C_2H_4O	-0,177	-0,177
$C_2H_3O(CH_3)$	0,055	-0,252
<i>cis</i> - $C_2H_2O(CH_3)_2$	0,008	0,007
<i>trans</i> - $C_2H_2O(CH_3)_2$	-0,008	-0,008
$C_2H_2O(CH_3)_2$	0,266	-0,258

Já quando a reação é catalisada pela base, os resultados indicam que o ataque nucleofílico deve ocorrer preferencialmente no carbono mais substituído (C_1), contradizendo assim a literatura.

Cálculos do potencial eletrostático estão sendo feitos no sentido de reforçar os resultados obtidos para a reação catalisada por ácido, e verificar se são capazes de explicar a reação catalisada por base. O mapeamento da superfície de energia potencial, por cálculos de IRC, está sendo realizado, a fim de se obter detalhes energéticos destas reações.

Conclusões

Modelos teóricos de estrutura eletrônica se mostraram importantes ferramentas no estudo da abertura de anéis epoxídicos, pois, através destes é possível entender a reatividade química e a regioseletividade das moléculas envolvidas. No entanto, modelos de carga atômicas não se mostraram eficientes para explicar a reatividade química dos epóxidos frente a um ataque nucleofílico em meio básico.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq aos recursos disponibilizados à pesquisa.

¹ Antonietti, S.; Antonczak, S.; Golebiowski, J. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2004, 112, 290.

² Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; *Química Orgânica*, 7ª ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A: Rio de Janeiro, 2001

Aspectos teóricos da modelagem de proteínas para a obtenção de estruturas de transição utilizando métodos QM/MM.

Valdilei J. Da Silva^{1*} (PG), Luiz Antônio S. Costa² (PQ), Hélio F. Dos Santos¹ (PQ)

¹Núcleo de Estudo em Química Computacional – NEQC, Departamento de Química – ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG, 36036-900.

²Escola Preparatória de Cadetes do Ar (EPCAR) – Departamento de Ensino da Aeronáutica (DEPENS), Comando da Aeronáutica, Rua Santos Dumont, 149, Barbacena – MG, 36205-970.

*valdilley@gmail.com

Palavras Chave: proteínas, platina, ONIOM.

Introdução

Muitos estudos teóricos de complexos de metais de transição em sistemas biológicos têm sido realizados por meio de métodos de química quântica usando modelos simples, constituídos com pouco mais de 50 átomos. Como estes modelos são limitados, continua a questão de como a inclusão do ambiente das biomoléculas pode modificar os resultados, quando comparados com os sistemas modelos?

Os métodos híbridos QM/MM vêm se tornando cada vez mais conhecidos e utilizados¹. Dentre eles, pode destacar o método ONIOM², o qual permite tratar grandes sistemas moleculares por divisão de camadas de acordo com níveis de teoria, sendo possível atingir boa acurácia nos cálculos.

Nos últimos anos alguns trabalhos experimentais tratando da interação de drogas de platina com proteínas, p.e. albumina e ubiquitina, tem sido publicados³. Por outro lado, não há nenhum trabalho teórico do ponto de vista do estudo das reações químicas com estes sistemas.

O presente trabalho tem como objetivo propor uma metodologia que seja melhor aplicável para a determinação de estruturas de transição (TS) em sistemas macromoleculares.

Resultados e Discussão

A porção da proteína ubiquitina (resíduo Met1-Leu15) foi obtida da estrutura cristalográfica depositada no banco dados PDB (1d3z). Foram retirados hidrogênios (p.e. o amino ácido Lys foi considerado na forma neutra) e adicionado no caso do amino ácido terminal de modo que a molécula se tornasse neutra. Os cálculos de geometria e de frequências harmônicas foram realizados na fase gasosa utilizando o método ONIOM(HF:UFF), implementado no programa GAUSSIAN 03, com o conjunto de funções de base 6-31G(d) para (C, N, O, H e S) e LANL2DZ para (Pt).

Para criar as estruturas de transição (Figura 1) é fundamental eliminar ou reduzir ao máximo as frequências imaginárias, referentes às torções e deformações da molécula. Portanto, primeiramente o resíduo da proteína deve ser otimizado.

A Tabela 1 mostra que a reação da cisplatina com a Met livre e com ela na proteína altera pouco os

parâmetros estruturais, sendo o maior desvio observado para o ângulo $\angle S-Pt-Cl_{eq}$. As frequências harmônicas imaginárias dos TSs também são próximas, com a ubiquitina o valor é igual a 148,27i e com a Met livre, 145,54i, ambas caracterizadas como estiramento assimétrico S-Pt-Cl_{eq}.

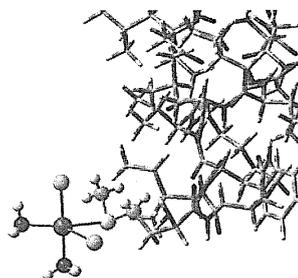


Figura 1. Estrutura otimizada no nível ONIOM(HF:UFF) para o estado de transição da reação do resíduo Met1-Leu15 da ubiquitina com a cisplatina

Tabela 1. Parâmetros estruturais calculados para o estado de transição da interação de cisplatina com Met e com a ubiquitina.

	rPt-Cl _{eq}	rPt-S	$\angle S-Pt-Cl_{eq}$	τ
ONIOM ^a	2,73	2,79	85,72	0,57
HF/6-31G(d) ^b	2,75	2,81	83,84	0,61

^a Ubiquitina, ^b Metionina

Conclusões

Concluimos que com a metodologia adotada foi possível obter uma estrutura de transição para um sistema grande (265 átomos) com resultados satisfatórios, possibilitando o estudo da cinética desta reação. Estudos com seqüências maiores estão sendo realizados visando avaliar a representatividade do modelo na descrição do sistema real.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES, FINEP

¹ Humbel, S.; Sieber, S.; Morokuma, K., *J. Chem. Phys.*, **1996**, 60, 1101.

² Lin, H.; Truhlar, D. G., *Theor. Chem. Acc.* **2007**, 117, 185.

³ Price-Berners, S. J.; Sadler P. J.; Ronconi, L., *Prog. Nuc. Mag. Res. Spectr.*, **2006**, 49, 65.

Benchmark multi-reference CI study of S_0 and S_1 states of CF_3Cl .

*Elizete Ventura¹(PQ), Silmar A. do Monte¹(PQ), Regiane C. M. U. Araújo¹(PQ), Juracy R. L. Junior^{1,2,3,4}(PG), Mozart N. Ramos²(PQ) and Rui Fausto³(PQ).

¹Department Chemistry, University Federal of Paraíba, 58051-900 João Pessoa-PB (Brazil). ²Department Chemistry, University Federal of Pernambuco, 3004-535 Recife-PE (Brazil), ³Department Chemistry, University of Coimbra, 3004-535 Coimbra (Portugal), ⁴Department Chemistry, University State of Paraíba, 3004-535 Campina Grande-PB (Brazil). E-mail: elizete@quimica.ufpb.br

Palavras Chave: excited states, multi-reference calculations, CFC, ozone.

Introduction

The role of chlorofluorocarbons (CFCs) as depleting agents of Earth's ozone layer in the stratosphere has been well established¹. It is connected to their photodissociation, which yields chlorine radicals ($Cl\bullet$) that catalyze the cleavage of ozone molecules through chain reactions. Therefore, the study of the photochemistry of such molecules is crucial in order to get a deeper insight into their mechanism of action. The energies of the lowest electronically excited states of CFC's, obtained from absorption spectra, lay in the range 6.5 to 9.7 eV. Between ca. 6.5 and 8.8 eV the absorption spectra can be characterized by very broad, weak bands corresponding to transitions from the Cl lone pairs (n , $3p$) to the antibonding C-Cl σ^* orbitals. Such transitions are expected to be dissociative, thus leading to formation of $Cl\bullet$ and chlorofluoromethyl radicals. There are two important and still open questions that can be expected to be successfully addressed by high-level quantum chemistry calculations: (i) Is the $n\sigma^*$ state repulsive or attractive (along the C-Cl coordinate)? If it is attractive, what is the associated well depth? and (ii) Is there any crossing of this state with the ground state? In order to answer these questions, Extended CASSCF, MR-CISD and MR-AQCC calculations with Dunning's correlation consistent basis sets have been performed on the ground and first excited ($n\sigma^*$) states of the CF_3Cl molecule. The COLUMBUS program system was used.

Results and Discussion

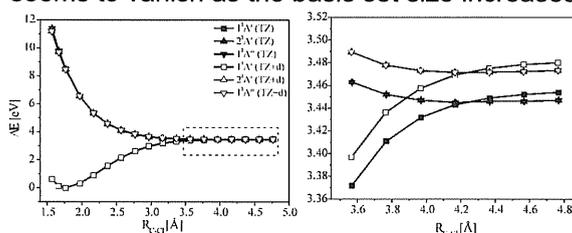
Calculated values of dissociation energies (ΔE_{diss}) and dissociation enthalpies (ΔH_{diss}) are given in Table I. The additional diffuse functions present in the augmented versions in the basis sets play an important role in the description of the $n\sigma^*$ state. The results for $\Delta E_{\text{vertical}}$ at the MR-CISD level are 0.30 – 0.33 eV greater than the corresponding MCSCF results, indicating, as expected, a significant and almost constant effect of the dynamic electronic correlation. The most accurate value for ΔE_{diss} (3.66 eV, at MR-AQCC/aug-TZ level) is somewhat lower than the value of 4.014 eV obtained by S. Roszak et al² at MP2/aug-TZ level. Our best calculated value for

ΔH_{diss} (3.72 eV, MR-AQCC/aug-TZ) is in very good agreement with the experimental value of 3.68 eV.

		MCSCF	MR-CISD	MR-AQCC
$\Delta E_{\text{vertical}}^a$	DZP	7.91	8.24	8.19
	aug-DZP	7.50	7.81	7.64
	TZP	7.78	8.08	7.95
	aug-TZP	7.50	7.82	7.67
	Exp. ³	7.7 ± 0.1		
ΔH_{diss}^a	DZP	2.71	3.25	3.43
	aug-DZP	2.72	3.34	3.54
	TZP	2.82	3.44	3.64
	aug-TZP	2.79	3.48	3.72
	Exp. ⁴	3.68		

^aValues in eV.

The “relaxed” potential energy curves for S_0 and S_1 states calculated at MR-CISD/TZ and TZ+d levels are given in the Figure 1. The detail of the region around S_0/S_1 “crossing” point (Fig. left) shows that it seems to vanish as the basis set size increases.



Conclusion

The general agreement between the calculated values for $\Delta E_{\text{vertical}}$ and ΔH_{diss} and available experimental results is very good. The S_0/S_1 crossing tends to disappear as the basis set increases, and such tendency is accompanied by a decrease in the well depth of S_1 .

Acknowledgements

UFPB, CNPq, CAPES, FAPESQ.

¹ M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature* **1974**, 249, 810.

² S. Roszak, et al, *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 7709.

³ J. F. King, et al, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 212, 289.

⁴ H. Okabe, *Photochemistry of Small Molecules* (Wiley, New York, 1978), p. 375-380.

Infrared spectrum of monomeric CF₃Cl: Theoretical and experimental FTIR study

*Juracy R. L. Junior^{1,2,4}(PG), Regiane C. M. U. de Araújo²(PQ), Elizete Ventura²(PQ), Silmar A. do Monte²(PQ), Mozart N. Ramos³(PQ), Igor D. Reva¹(PQ) and Rui Fausto¹(PQ)

¹Department Chemistry, University of Coimbra, 3004-535 Coimbra (Portugal),

²Department Chemistry, University Federal of Paraíba, 58051-900 João Pessoa-PB (Brazil).

³Department Chemistry, University Federal of Pernambuco, 3004-535 Recife-PE (Brazil),

⁴Department Chemistry, University State of Paraíba, 3004-535 Campina Grande-PB (Brazil) E-mail:

jruepb@yahoo.com.br

Palavras Chave: CFC, Matrices, FTIR, B3LYP, MP2

Introduction

Chlorofluorocarbons, such as CF₃Cl, attract a great attention in the field of atmospheric chemistry. They are responsible for the destruction of stratospheric ozone^{1,2}. The molecule of CF₃Cl may exist only as a single conformer. Due to high symmetry of CF₃Cl (C_{3v}), its vibrational spectrum has only six modes. Thus CF₃Cl represents a good benchmark system for development of the theoretical methods. By these reasons, CF₃Cl attracts permanent attention of experimentalists for more than half-a-century.³⁻⁸ In this work, vapours of CF₃Cl were premixed with a noble gas (argon or xenon) in molar ratio 1:1000. This mixture was deposited onto a CsI window cooled to 12 K using a closed-cycle helium refrigeration system. At these conditions, the frozen mixture is dominated by monomeric molecules of CF₃Cl suspended in a solid noble gas matrix. Its FTIR spectra were studied with resolution 0.5 and 0.25 cm⁻¹ in the 4000-400 cm⁻¹ range and provided the experimental reference for the theoretical calculations. The calculations were carried out at the DFT and MP2 levels of theory with Dunning's correlation consistent basis sets.

Results and Discussion

The experimental spectrum collected at lower resolution (0.5 cm⁻¹) and the theoretically calculated survey spectra are in a good agreement with each other (Figure 1). When isolated in cryogenic matrices, the vibrational spectrum of CF₃Cl is free of rotational transitions, and allows for studies of the fine structure of vibrational bands. The spectra collected with resolution of 0.25 cm⁻¹ exhibit two effects: (i) strong band-splitting, not reported in the previous matrix isolation study³ and (ii) dependence on the substrate temperature. Upon changing of the matrix gas (Ar, Xe) both effects undergo notable changes, indicating the importance of the matrix environment. The nature of these two effects is currently under investigation.

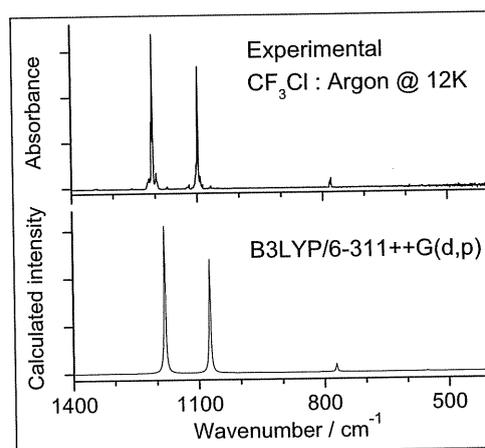


Figure 1 – Comparison of experimental FTIR (top) and theoretical (bottom) spectra of CF₃Cl monomers

Conclusion

The DFT(B3LYP) calculations slightly underestimate experimental frequencies while MP2 calculations yield to a better agreement with experimental data. However, the DFT calculations result in a better overall agreement with the experiment, producing the smallest discrepancy between the theory and the experiment after linear scaling of the calculated frequencies (average correlation coefficients R=99.99%).

Acknowledgements

This work was funded by CAPES(Brazil)/GRICES project No. 165/06.

¹ Molina, M.J., Rowland, F.S., Nature, **1974**, 249, 810

² Martín, I.; Mayor, E., Velasco, A.M., Theor Chem Acc, **2006**, 116, 614.

³ Prochaska, F.T., Andrews, L., J.Chem.Phys., 1978, 68(12), 5577.

⁴ Charmet, P.A., Stopa, P., Toninello, P., Giorgianni, S., Ghersetti, S., Phys. Chem. Chem., **2002**, 5, 3595.

⁵ Stoppa, P., Gambi, A., J. Mol. Struct., **2000**, 517-518, 209-216.

⁶ Bartell, L.S., Vance, W.N., Goates, S.R., J.Chem.Phys., **1984**, 80(9), 3923.

⁷ Hoskins, L.C., Lee, C.J., J.Chem.Phys., **1973**, 59(9), 4932.

⁸ Bartell, L.S., Brockway, L.O., J.Chem.Phys., **1955**, 23(10), 1860.

Cálculos Semi-empíricos PM3 e ZINDO/S incluindo Efeito Solvente no Estudo Comparativo das Aflatoxinas B1 e G1

João Paulo Barboza de Almeida (IC), Priscyla Toscano de Melo Sobreira (IC), Luciano de Azevedo Soares Neto (PQ)^{1*}

* e-mail: lasneto@dq.ufrpe.br

1 Universidade Federal Rural de Pernambuco. Av. Dom Manuel de Medeiros, sn, Dois Irmãos, Recife, PE.

Palavras Chave: AFB1, AFG1, PM3 e ZINDO/S.

Introdução

As aflatoxinas são compostos reconhecidamente cancerígenos e tóxicos.⁽¹⁾ A aflatoxina mais tóxica é a aflatoxina B1 (AFB1) seguida da aflatoxina G1 (AFG1). Neste trabalho realizamos cálculos com o método químico-quântico semi-empírico PM3 para otimizar as geometrias e calcular o calor de formação das estruturas resultantes da reação entre as aflatoxinas B1 e G1 com o aminoácido Lisina. Também utilizamos o método ZINDO/S no cálculo das transições eletrônicas com interação de configuração (CI).

A AFB1 é de longe mais cancerígena do que AFG1.⁽²⁾ O principal objetivo deste estudo é entender porque duas estruturas tão parecidas causam efeitos tão antagônicos.

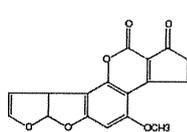
Resultados e Discussão

Realizamos cálculos com o método PM3 para as estruturas AFB1 e AG1 descritas na figura 1.

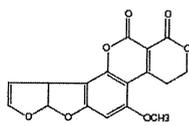
As geometrias foram otimizadas no vácuo e simulando o efeito solvente através do uso de caixa d'água.

O calor de formação (ΔH_F) calculado para os adutos AFB1-Lisina e AFG1-Lisina são mostrados na Tabela 1. Os isômeros do aduto AFB1-Lisina são descritos pela referência 3 e do aduto AFG1-Lisina são descritos através da referência 4.

O cálculo do espectro usando o método ZINDO/S com Interação de Configuração (CI) mostrou boa concordância no caso da estrutura mais estável encontrada para o aduto AFB1-Lisina (isômero 2) quando comparado com dados experimentais.⁽³⁾ No caso do aduto AFG1-Lisina, o espectro calculado é semelhante na forma do experimental⁽⁴⁾ quando utilizamos a estrutura do isômero 3.



(AFB1)



(AFG1)

Figura 1. Estruturas otimizadas das Aflatoxinas B1 e G1.

Tabela 1. Resultado do Calor de Formação (ΔH_F) para os isômeros dos adutos AFB1-Lisina e AFG1-Lisina.

Adutos		COM H ₂ O	NO VÁCUO
AFB1-Lisina	ISÔMERO 1	$\Delta H = - 26,08$	$\Delta H = - 274,19$
	ISÔMERO 2	$\Delta H = - 106,74$	$\Delta H = - 273,10$
	ISÔMERO 3	$\Delta H = - 96,63$	$\Delta H = - 279,48$
AFG1-Lisina	ISÔMERO 1	$\Delta H = - 41,22$	$\Delta H = - 314,13$
	ISÔMERO 2	$\Delta H = - 96,86$	$\Delta H = - 314,73$
	ISÔMERO 3	$\Delta H = - 79,41$	$\Delta H = - 318,49$

Conclusões

Os resultados obtidos dos calores de formação (ΔH_F) mostram concordância em termos de estabilidade nos dois casos (AFB1 e AFG1). As estruturas mais estáveis, quando se coloca o efeito solvente, coincidem com as previstas segundo dados experimentais.^(3, 4) Os espectros calculados reproduzem as principais bandas observadas experimentalmente, apenas deslocadas de um valor constante, 50 nm, no caso da AFB1 e 70 nm, no caso da AFG1.

Agradecimentos

FADURPE – Fundação Apolônio Salles
UFRPE – Universidade Federal Rural de Pernambuco

¹ Bedard, L. L.; Massey, T. E. *Cancer Letters*. **2006**, *241*, 174-183.

² McLean, M.; Dutton, M. F. *Pharmac. Ther.* **1995**, *65*, 163-192.

³ Guengerich, F. P.; Kyle, O. A.; Williams, K. M.; Deng, Z.; Harris, T. M. *Chem. Res. Toxicol.* **2002**, *75*, 780-792.

⁴ Sabbioni, G.; Wild, C. *Carcinogenesis*. **1991**, *12*, 1, 97-103.

ESTUDO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE DERIVADOS DO DIETINILSILANO

Ramon Araújo Brennand (IC)*, Ana Elizabete de Araújo Machado (PQ).

Ramon_brennand@yahoo.com.br.

Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 50670-901, Brasil.

Palavras Chave: Hiperpolarizabilidade, materiais ópticos não lineares

Introdução

O polidietinilsilano é um polímero π -conjugado que apresenta um valor elevado da segunda hiperpolarizabilidade (γ), associado a uma resposta muito rápida¹. Para testar a possibilidade de seu uso como material óptico não-linear de segunda ordem, modelamos oligômeros substituídos pela incorporação de grupos doador (*D*) e receptor (*R*) de elétron.

Foram selecionamos neste trabalho, os grupos CH_3 , OCH_3 , C_2H_5 , OC_2H_5 , C_3H_8 , OC_3H_8 , C_4H_9 e OC_3H_8 , como doadores de elétron, enquanto o dicianoetila foi usado como o grupo receptor de elétron. Modelamos 180 sistemas derivados do dietinilsilano, sendo 160 do tipo substituído pela introdução dos grupos *D* e *R* nas extremidades das estruturas do oligômero, enquanto 20 sistemas são não substituídos. O efeito do tamanho dos sistemas oligoméricos nos valores das magnitudes das hiperpolarizabilidades β e γ foi investigado, considerando sistemas que contém até dez anéis na cadeia do oligômero.

As hiperpolarizabilidades β e γ , estática e dinâmica, foram calculadas usando a metodologia AM1/TDHF^{2,3} (Austin Model 1 /Time Dependent Hartree-Fock) como implementada no código computacional Mopac2000.

Resultados e Discussão

A funcionalização dos oligômeros do dietinilsilano com os grupos *D* e *R* resultou em valores elevados para a hiperpolarizabilidade β , os quais se encontram entre os maiores da literatura atual.

Os decâmeros da conformação PDES(ii) apresentam os valores mais elevados para a hiperpolarizabilidade β em relação a todos os oligômeros modelados. O sistema que tem o melhor desempenho em relação à β apresenta os grupos OC_3H_8 (*D*) e dicianoetil (*R*), cuja magnitude de β é $51864 \cdot 10^{-30}$ esu a 1060nm.

Para a conformação PDES(i), o trímero é o oligômero que possui o valor mais elevado de β , cujo valor é $751 \cdot 10^{-30}$ esu a 1060nm.

A quantidade de sistemas modelados com resultados teóricos superiores a $300 \cdot 10^{-30}$ esu para a

hiperpolarizabilidade β dinâmica é de 113, sendo 45 moléculas na conformação do PDES(i) enquanto 68 são derivadas do PDES(ii).

Os derivados modelados do dietinilsilano apresentam magnitudes superiores a $1600 \cdot 10^{-36}$ esu, para a hiperpolarizabilidade γ (estática), sendo 25 sistemas na conformação do PDES(i) enquanto 52 apresentam a conformação do PDES(ii). Estes valores são da mesma ordem de magnitude do observado para o caroteno, utilizando a metodologia AM1/TDHF. O caroteno é um material óptico não linear de terceira ordem, cujo valor experimental de γ se encontra entre os maiores da literatura.

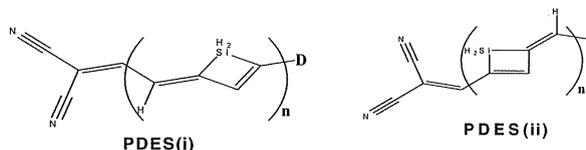


Figura1. Estruturas dos sistemas investigados, onde n apresenta os valores de 1 a 10.

Conclusões

Os derivados de ambas as conformações, a PDES(i) e a PDES(ii), apresentam potenciais aplicações em opto-eletrônica e fotônica em razão dos elevados valores obtidos para as respostas não lineares β e γ . Em adição, verificamos que os oligômeros substituídos, contendo nos grupos doadores o heteroátomo oxigênio, apresentam as maiores magnitudes das hiperpolarizabilidades β e γ .

Agradecimentos

Propesq/UFPE, CNPq, FACEPE.

¹K.S. Wong, S.G. Han, Z.V. Vardeny, J. Shinar, Y. Pang, S. Ijadi-Mghsoodi, T. Barton, S. Grigoras, B. Parbhoo, Appl.Phys. Lett. **58**, (1991) 1695.

²M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 3902.

³S.P. Karna, M. Dupuis, J. Comp. Chem. **12** (1991) 487.

Estados Eletrônicos mais Baixos da Molécula MgS

Vladir W. Ribas¹ (PG)*, Orlando Roberto-Neto² (PQ), Francisco B. C. Machado¹ (PQ)

vladir@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.

Palavras Chave: CASSCF, MRCI, ab initio, molécula MgS, constantes espectroscópicas.

Introdução

Os radicais formados por alcalinos terrosos com os elementos do segundo e terceiro períodos da tabela periódica, quando ligados, devem ter um tempo de vida muito pequeno, o que dificulta as identificações experimentais. Informações teóricas de propriedades espectroscópicas têm servido como ponto de partida para a determinação empírica. Recentemente, em nosso grupo foram estudados vários estados eletrônicos de simetria duplete e quarteto das moléculas BeAl¹ e MgAl². Este trabalho consiste em caracterizar os estados eletrônicos mais baixos de simetria singleto e tripleto da molécula MgS, que no limite assintótico se correlacionam com os dois primeiros canais de dissociação: Mg (¹S_g) + S (³P_g) e Mg (¹S_g) + S (¹D_g).

Resultados e Discussão

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando o conjunto base cc-pVQZ de Dunning e o método CASSCF/MRCI. Numa primeira etapa, a fim de incluir os efeitos da correlação estática realizou-se cálculos utilizando o método CASSCF com o espaço ativo constituído dos elétrons e orbitais de valência dos átomos, ou seja, (8,5) para MgS. Numa próxima etapa, com o intuito de incluir o máximo possível dos efeitos da correlação dinâmica, cálculos MRCI foram realizados utilizando o conjunto de referência gerado pela função de onda CASSCF. Os resultados MRCI fornecidos são aqueles calculados utilizando o método de extrapolação de Davidson para o limite *Full-CI*.

Como verificado para a molécula isovalente MgO, o estado fundamental X¹Σ⁺ se correlaciona com o segundo canal de dissociação Mg (¹S_g) + S (¹D_g).

Os valores obtidos para os três primeiros estados eletrônicos, X¹Σ⁺, (1)³Π e (1)¹Π estão de acordo com os resultados teóricos e experimentais existentes^{3,4}. A energia de dissociação do estado eletrônico (1)¹Π calculada no nosso trabalho é igual a 2,82 eV diferindo do valor também teórico obtido por Partridge et al.⁴, igual a 1,70 eV que usou o método SDCI.

Na tabela 1 estão sumarizadas algumas propriedades espectroscópicas para os estados singleto e tripleto da molécula MgS.

Tabela 1. Constantes espectroscópicas dos estados mais baixos das simetrias singleto e tripleto da molécula MgS.

MgS	T _e (eV)	R _e (a ₀)	D _e (eV)	ω _e (cm ⁻¹)
X ¹ Σ ⁺	0.0	4,09	3,31	510
		4,05 ³	2,86±0,69 ⁴	529 ³
		4,10 ⁴		511 ⁴
(1) ³ Π	0,43	4,42	1,80	420
	0,48 ⁴	4,42 ⁴		415 ⁴
	0,52 ⁴			
(1) ¹ Π	0,57	4,38	2,82	418
	0,63 ⁴	4,38 ⁴	1,70 ⁴	431 ⁴
(2) ¹ Σ ⁺	2,86	4,20	0,40	
	2,86 ³	4,15 ³		
(1) ¹ Δ	3,47	4,45		

Conclusões

O presente estudo caracteriza vários estados da molécula MgS, dos quais alguns foram determinados pela primeira vez, tais como: (2)¹Σ⁺ e (1)¹Δ. Os resultados obtidos para o estado eletrônico (2)¹Σ⁺ estão em concordância com os resultados experimentais existentes³.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CENAPAD-SP

¹Ribas, V.W.; Ueno, L.T.; Roberto-Neto, O.; Machado, F.B.C.; *Chem. Phys.*, **2006**, 330, 295.

²Ribas, V.W.; Ueno, L.T.; Roberto-Neto, O.; Machado, F.B.C.; *Chem. Phys.*, **2006**, 321, 55.

³Huber, K.P.; Herzberg, G.; *Molecular Spectra and Molecular Structure. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, **1979**.

⁴Partridge, H.; Langhoff, S.R.; Bauschlicher, Jr.; *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 6431.

Estudo MRCI de Estados Excitados da Molécula CaAl

Vladir W. Ribas¹ (PG)*, Orlando Roberto-Neto² (PQ), Francisco B. C. Machado¹ (PQ)

vladir@ita.br

¹Departamento de Química - Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos – SP.

²Divisão de Aerotermodinâmica e Hipersônica - Instituto de Estudos Avançados – São José dos Campos – SP.

Palavras Chave: CASSCF, MRCI, ab initio, molécula CaAl, constantes espectroscópicas.

Introdução

Os estudos da espectroscopia dos estados eletrônicos de metais diatômicos podem auxiliar no desenvolvimento de novos materiais semicondutores e em muitas áreas de aplicações tecnológicas, bem como no conhecimento dos fundamentos fenomenológicos. Informações teóricas de propriedades espectroscópicas têm servido como ponto de partida para a determinação empírica.

Até onde sabemos existem dois trabalhos na literatura relacionados com a caracterização dos estados eletrônicos da molécula CaAl; são eles: Simons et al.¹ e Morse et al.² cujos resultados não são conclusivos a respeito da ordenação dos estados eletrônicos excitados mais altos. Este trabalho tem como objetivo buscar esclarecer quais são os estados eletrônicos e qual a ordem energética dos mesmos. Vários estados eletrônicos de simetria duplete e quarteto para a molécula CaAl, isovalente das espécies MgAl³ e BeAl⁴, foram estudados. No limite assintótico eles se correlacionam com os três primeiros canais de dissociação, ou seja, Ca (¹S_g) + Al (²P_u), Ca (³P_u) + Al (²P_u) e Ca (³D_g) + Al (²P_u).

Resultados e Discussão

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando o conjunto base cc-pVQZ de Dunning e o método CASSCF/MRCI. Numa primeira etapa, a fim de incluir os efeitos da correlação estática realizou-se cálculos utilizando o método CASSCF com o espaço ativo constituído dos elétrons e orbitais de valência dos átomos, ou seja (5,8) para CaAl. Numa próxima etapa, com o intuito de incluir o máximo possível dos efeitos da correlação dinâmica, cálculos MRCI foram realizados utilizando o conjunto de referência gerado pela função de onda CASSCF. Os resultados MRCI fornecidos são aqueles calculados utilizando o método de extrapolação de Davidson para o limite *Full-CI*.

Na tabela 1 são fornecidas constantes espectroscópicas para os estados excitados mais altos juntamente com o estado fundamental X ²Π.

Estado Eletrônico	T _e (eV)	R _e (a ₀)	D _e (eV)
X ² Π	0,0	6,11	0,52
(2) ² Σ ⁺	1,49	6,70	0,71
(3) ² Π	1,63 1,67 ¹	6,58	0,58
(3) ² Σ ⁺	1,97 1,95 ¹	6,30	0,20
(2) ² Σ ⁻	2,00 2,11 ¹	5,89	1,17
(4) ² Σ ⁺	2,04	6,38	1,09
(4) ² Π	2,09 2,11 ²	6,15	1,08
(2) ² Δ	2,13	5,87	0,99

De acordo com os nossos cálculos foi possível identificar o estado (2)²Σ⁻, o qual, experimental e teoricamente se pensou ser um estado ²Δ¹. Foi possível confirmar a existência do estado excitado (4)²Π².

Conclusões

O presente estudo caracteriza vários estados eletrônicos da molécula CaAl, dos quais, até onde sabemos, alguns foram determinados pela primeira vez, tais como: (2)²Σ⁻, (4)²Σ⁺, (4)²Π e (2)²Δ. Os resultados obtidos para os estados (2)²Σ⁻ e (4)²Π estão em concordância com as observações teóricas e experimentais existentes^{1,2}.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, CENAPAD-SP

¹Behm, J.M.; Morse, M.D.; Boldyrev, A.I.; Simons, J.; *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101, 5441.

²Fabbri, J.C.; Langenberg, J.D.; Morse, M.D.; *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 320, 303.

³Ribas, V.W.; Ueno, L.T.; Roberto-Neto, O.; Machado, F.B.C.; *Chem. Phys.*, **2006**, 321, 55.

⁴Ribas, V.W.; Ueno, L.T.; Roberto-Neto, O.; Machado, F.B.C.; *Chem. Phys.*, **2006**, 330, 295.

Tabela 1. Constantes espectroscópicas de alguns estados eletrônicos da molécula CaAl.

Comparison of the first hyperpolarizability of two porphyrin derivatives measured using HRS and calculated by PM6

Antonio E. H. Machado (PQ)^{1*}, Leonardo T. Ueno (PQ)¹, Weverton R. Gomes (IC)¹, Diesley M. S. Araújo (IC)¹, Newton M. Barbosa Neto (PQ)^{2*}, Paulo L. Franzen (PQ)³, Sérgio C. Zilio (PQ)³, Rodrigo de Paula (PG)⁴, José A. S. Cavaleiro (PQ)⁴

¹Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química – Laboratório de Fotoquímica; Caixa Postal 593 - CEP 38400-902 Uberlândia, Minas Gerais, Brasil. aeduardo@ufu.br

²Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Física. newton@infis.ufu.br

³Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, Brasil.

⁴Universidade de Aveiro, Departamento de Química; 3810-193 Aveiro, Portugal.

Keywords: First hyperpolarizability, porphyrin derivatives, HRS, DFT, PM6.

Introduction

The interest in organic compounds with large nonlinear optics (NLO) responses combined with other desirable properties has been stimulated by the expectation of lower cost, faster optical response, high versatility, possibility of tuning the structure in terms of their NLO properties, and NLO susceptibilities comparable or superior to conventional materials¹⁻⁴.

In this communication we report the comparison between the first hyperpolarizability (β), measured for two porphyrin derivatives (the free-base (P1) and zinc (P2) 5,10,15,20-tetraiodide(1,3-dimethylimidazol-2-yl) porphyrin), by an extension of the conventional Hyper-Rayleigh Scattering technique (HRS)⁵ and the calculated using a semi-empirical method (PM6).

Results and Discussion

The structure of the studied compounds was optimized by a DFT methodology (B3LYP/6-31G(d,p)) using the GAUSSIAN 03 program. The average values of polarizability and first static hyperpolarizability (for $\hbar\omega = 0.0$ eV) were calculated using the PM6 semi-empirical method in a TDHF approach, implemented in MOPAC 2007.

Both compounds present expressive β_{HRS} values (Table 1). The β_{HRS} of P2 is around 2.40 times the measured for P1, due to the positive influence of Zn(II) on π -electron delocalization^{1,3,6}, improving the NLO properties. This is cleared by an analysis of the HOMO and LUMO molecular orbitals (not shown).

Table 1. First hyperpolarizability of P1 and P2, measured by HRS.

Compound	β (cm ⁵ /esu)
P1	366×10^{-30}
P2	879×10^{-30}

A similar ratio was estimated using data from semi-empirical calculation (Table 2).

Table 2. Average polarizability ($\langle\alpha\rangle$) and hyperpolarizability ($\langle\beta\rangle$) calculated for P1 and P2.

Compound	$\langle\alpha\rangle$ (Å ³)	$\langle\beta\rangle$ (cm ⁵ /esu)
P1	100	20×10^{-30}
P2	103	39×10^{-30}

The $\langle\alpha\rangle$ suggests that these compounds should be highly polarizable, agreeing with spectroscopic data (not shown). This property must be strongly influenced by the partial ionic character of the 1,3-dimethylimidazol-2-yl moiety linked to the positions 5,10,15 and 20 of the macrocycle. The calculated $\langle\beta\rangle$, despite the values very far from the experimental values, gives, however, a ratio that shows good agreement with the experimental data.

Conclusions

Despite the incapacity of semi-empirical methods to do a quantitative prediction of NLO data, and the methodological challenges for DFT and *ab initio* methods to do good quantitative predictions, PM6 TDHF furnished a good prediction of $\beta_{\text{P2}}/\beta_{\text{P1}}$ with low computational cost.

Acknowledgements

FAPEMIG, CNPq and Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT/FEDER) for funding the Aveiro research group and for the PhD grant awarded to one of us (R. de Paula).

¹Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; and Marks, T. J. *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 195.

²Williams, D. J. *Thin Solid Films*, **1992**, *216*, 117.

³Prasad P. R. and Williams, D. J. *Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers*; Wiley-Interscience, New York, 1991.

⁴Silva, A.M.S.; da Rocha, G.B.; Menezes, P.H.; Miller J. and Simas, A.M. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, *16*, 583.

⁵Clays, K., Persoons, A. *Review of Scientific Instruments* 1992, *63.6*, 3285.

⁶Bonifassi, P.; Ray P. C. and Leszczynski, J. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *431*, 321.

Phase selectivity in organic-inorganic hybrid semiconductors.

Gustavo Martini Dalpian (PQ)* gustavo.dalpian@ufabc.edu.br

Universidade Federal do ABC, Centro de Ciências Naturais e Humanas, Rua Santa Adélia, 166, Santo André, SP, 09210-170

Palavras Chave: Hybrid semiconductors, organic, inorganic

Introduction

We studied the structural and electronic properties of a new class of hybrid organic-inorganic materials, $A_{II}B_{VI}(en)_{0.5}$ ($A = \text{Zn}$ and Cd and $B = \text{S}$, Se , and Te).^[1] These materials have been shown to exhibit a number of unusual structurally dependent properties that are not typically found in conventional inorganic and organic materials. The observed phases are called alpha(I), alpha(II), and beta, and the general chemical trends are revealed and are consistent with experimental observations. A kinetic growth model is proposed to explain the experimental observation of the phase selection for these hybrid materials.

Results and Discussion

The optimized lattice parameters of all the studied materials were calculated and compared to experimental data, showing a good agreement. The lattice parameters in the a and b directions are related to the inorganic slabs, and in the c direction it is related to the stacking direction of the superlattices.

Considering the same inorganic material, the c lattice parameter of the alpha(II) phase is much smaller than that of the alpha(I) phase.

The total energy differences between different phases are small, on the order of 0.3eV per 64-atom cell. The total energy for all the hybrids follows the same trend, $E(\text{alpha(I)}) < E(\text{beta}) < E(\text{alpha(II)})$, that is, the alpha(I) phase is energetically the most stable at low temperature. The total energy differences between the alpha(I) and beta phases and between the alpha(I) and alpha(II) phases tend to decrease when the corresponding bulk II-VI binary lattice constant increases.

Conclusões

We have studied systematically the electronic, structural and total energy differences of the hybrid $A_{II}B_{VI}(en)_{0.5}$ system using a first-principles approach. We show that the alpha(I) phase is the most stable phase for all the hybrids considered, while the relative stability of the alpha(II) and beta phases increases as the lattice constant of the hybrid increases.

Acknowledgements

I would like to thank my co-authors C.-Y. Moon, Y. Zhang, S.-H. Wei, X.-Y. Huang and J. Li. I would also like to thank financial support from FAPESP and CNPq.

¹ Moon, C.-Y.; Dalpian, G. M.; Zhang, Y.; Wei, S.-H.; Huang, X.-Y.; Li, J. *Chemistry of Materials* **2006**, 18, 2805.

Relação Estrutura-Atividade de Compostos Artemisinínicos Anticâncer HepG2, através de MEPs e Orbitais Moleculares- HOMO e LUMO

Jardel Pinto Barbosa(PG)*, Antonio F. de Figueiredo(PG), João E. V. Ferreira(PG), Cleydson B. R. dos Santos(PG), Marcos A. B. dos Santos(PG), Elierge B. Costa(PG),

Alexandre de A. Maciel(PG), Maycon S. Lobato(PG), Marcio de S. Farias(PG), José C. Pinheiro(PQ).
jardel@ufpa.br

Laboratório de Química Teórica e Computacional, Programa de Pós-Graduação em Química

Palavras Chave: Câncer, MEP, HOMO, LUMO

Introduction

A incidência de câncer no Brasil, segundo o INCA, nos últimos anos, foi acima de 467.400 novos casos. Esta doença é caracterizada pela multiplicação e propagação descontrolada de formas celulares anormais do próprio organismo.

Em função do grande numero de casos da doença tem sido necessário a busca por estratégias para redução e tratamento através de drogas (quimioterapia). Segundo a literatura¹, a artemisinina e seus derivados são mais tóxicos para células cancerosas do que para células normais, isso possibilita a abertura de uma nova perspectiva na terapia contra essa doença.

Preliminarmente aplicamos o potencial eletrostático molecular (MEP) no estudo da relação estrutura-atividades de compostos artemisinínicos da literatura. É sabido que artemisinina e seus derivados ativos contra o câncer, assim como na malária, apresentam a ocorrência da função endoperóxido na sua estrutura, isso possibilita o planejamento de novos derivados considerando essa característica desses compostos. Também exploramos, dentro do conceito relação estrutura-atividade, os orbitais de fronteira dos compostos estudados.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 mostramos os mapas de MEPs para dois dos artemisinínicos ativos estudados (a e b). Nessa figura, como pode ser evidenciado pelos valores do MEP (ua), a região de potencial mais negativo, que envolve a função endoperóxido (anel trioxano), é similar nos dois compostos.

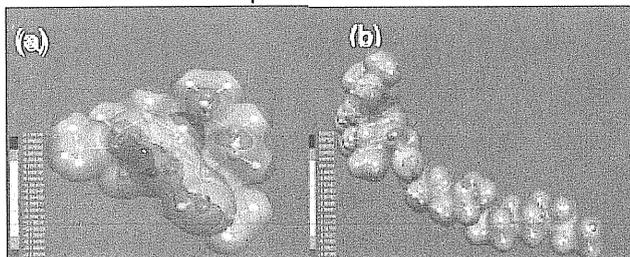


FIGURA 1. Mapas de MEPs de compostos artemisinínicos estudados

A Figura 2 mostra os orbitais de fronteira Homo e Lumo dos dois compostos ativos (a-menos ativo e b-mais ativo) estudados. Como pode ser notado, os lobos do HOMO de um dos compostos (a) estão posicionados sobre a função endoperóxido, estendendo-se para o oxigênio com dupla ligação,

enquanto, que o outro composto (b) tem os lobos do HOMO fora do endoperóxido (no substituinte). Por outro lado, como podemos notar, o LUMO do composto menos ativo (a) esta posicionado sobre átomos fora da região do endoperóxido, principalmente, no anel contendo oxigênio com dupla ligação, enquanto, no artemisinínico mais ativo (b) este orbital encontra-se situado em átomos dos substituinte.

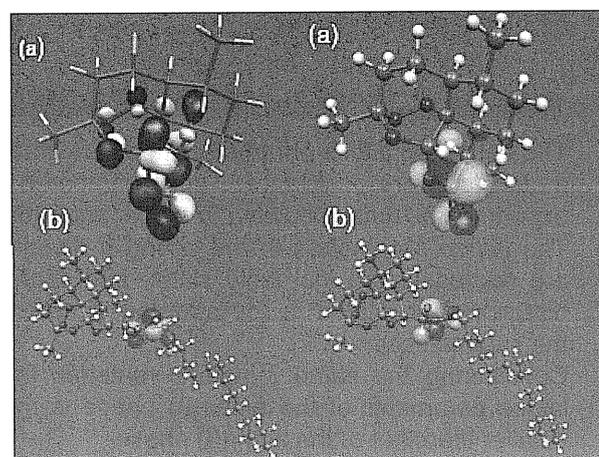


FIGURA2. Orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) de compostos artemisinínicos estudados

Conclusões

1. A região de potencial mais negativo em torno da função endoperóxido é similar nos dois artemisinínicos.
2. No composto mais ativo (b) o HOMO está posicionado no substituinte químico, enquanto, no menos ativo (a) esse orbital esta posicionado no endoperóxido e no anel contendo oxigênio com dupla ligação.
3. O LUMO no composto mais ativo (b) também se situa em átomos do substituinte, enquanto, no menos ativo (a) o mesmo esta posicionado em átomos do anel que contem o oxigênio com ligação dupla.

Agradecimentos

CNPq, LQTC-UFPa.

¹Liu, Y., Wong, Ko, C.-B., Wong, M.-K., Che, C.-D., J. Org. Letters. 2005, 7, 1561.

Estudo de moléculas $[y(\text{tpy-SH})_2]^x$ utilizando DFT com correção de auto-interação.

Matheus P. Lima^{*1}(PG), Renato B. Pontes¹(PG), Antônio J. R. da Silva¹(PQ), A. Fazzio¹(PQ)

mplima@if.usp.br

¹Departamento de Física dos Materiais, Universidad de São Paulo.

Palavras Chave: Correção de auto-interação, DFT, metal de transição.

Introdução

Na teoria do funcional da densidade (DFT), o funcional exato para a energia do estado fundamental é completamente livre de auto-interação. Entretanto, em aproximações tais como LDA, GGA(PBE), etc. existe uma contribuição espúria gerada pelo não cancelamento dos termos de auto-interação no funcional Energia Total. A correção de auto-interação (SIC) consiste em subtrair estes termos de auto-interação, tornando o sistema livre desta contribuição indesejável. Esta correção é importante em sistemas com orbitais localizados e/ou compostos de metais de transição. Neste trabalho, exploramos uma proposta de correção de auto-interação sugerida por A. Filippetti, e N. Spaldin¹. Fizemos uma implementação computacional no código SIESTA, que utiliza bases numéricas estritamente localizadas e DFT. Neste trabalho, os sistemas de interesse são moléculas do tipo $[y(\text{tpy-SH})_2]^x$, onde "y" representa um metal de transição (Co, Fe ou Ni), "x" está associado ao estado de carga (0, +, 2+ e 3+) e tpy-SH indica 4-(mercapto)-2,2':6,2'-terpyridinyl. Trabalhos anteriores mostraram que estas moléculas poderiam ser utilizadas como transistores². Sendo, portanto, de grande interesse tecnológico.

Resultados e Discussão

Fizemos um estudo sistemático comparando resultados com e sem a inclusão do SIC para todos os sistemas de interesse. Nos cálculos SIC-GGA e GGA utilizamos bases do tipo DZP e a parametrização PBE para o funcional de troca e correlação. A forma estrutural destas moléculas é similar ao $[\text{Fe}(\text{tpy-SH})_2]$ (figura 1), onde os metais de transição ocupam a posição central.

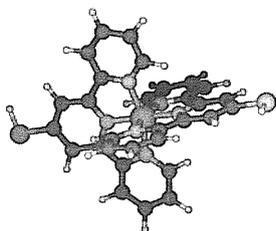


Figura 1. Estrutura da molécula $[\text{Fe}(\text{tpy-SH})_2]$.

A correção de auto-interação torna a interpretação do espectro de Kohn-Sham como energias de ionização mais acurada³. A correção devido à subtração dos termos indesejáveis de auto-interação gera modificações relativamente grandes nos níveis de energia desta molécula. Na tabela 1 podemos apreciar a importância dessa correção para átomos de metais de transição.

Tabela 1: Desdobramento dos orbitais "d" do Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} isolados (em eV). $\Delta\epsilon = \epsilon_{d1} - \epsilon_{d2}$

	$\Delta\epsilon^{\text{GGA}}$	$\Delta\epsilon^{\text{SIC-GGA}}$	$\Delta\epsilon^{\text{SIC-GGA}} - \Delta\epsilon^{\text{GGA}}$
Fe^{2+}	4.1	10.0	5.9
Co^{2+}	3.0	7.7	4.7
Ni^{2+}	2.0	5.3	3.3

O desdobramento $\Delta\epsilon$ gerado pela interação de troca em átomos isolados (tabela 1), revela a importância da correção de auto-interação nas moléculas aqui estudadas. O spin total destas moléculas é definido pela ocupação dos orbitais "d" dos metais de transição, que se desdobram em "t_{2g}" e "e" se considerarmos que a os metais de transição sentem um campo octaédrico gerado pela molécula. De fato, existe uma competição entre o efeito do campo molecular e o efeito da interação de troca.

Conclusões

Em nosso estudo das moléculas $[y(\text{tpy-SH})_2]^x$ para diferentes estados de carga, mostramos que a inclusão da correção de auto-interação é importante para a descrição correta dos orbitais tipo Kohn-Sham. Em alguns casos observamos uma mudança no momento magnético local.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

¹ A. Filippetti, N. Spaldin, Phys. Rev B. **2003**, 67, 125109.

² Park *et al.* Nature. **2002**, 417, 722.

³ J. P. Perdew, Alex Zunger. Phys. Rev. B. **1981**, 23, 5048.

Efeito da Correlação Eletrônica na Transferência de Carga no Par Citosina-Guanina

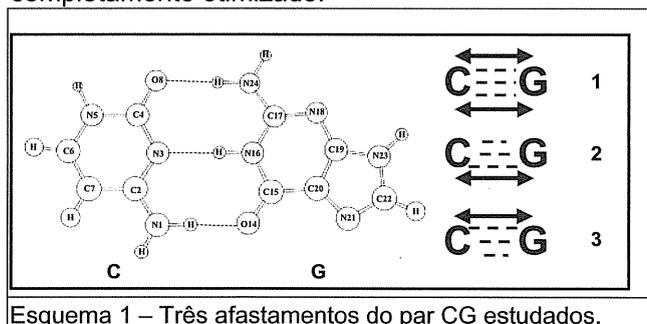
João Bosco P. da Silva (PQ)*, Carlos Henrique B. Cruz (IC).

Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife (PE), Brasil.
paraiso@ufpe.br

DNA, transferência de carga, ab initio, citosina-guanina

Introdução

Existem vários trabalhos na literatura descrevendo parâmetros estruturais, energéticos e eletrônicos de sistemas modelos de pares de bases do DNA de Watson e Crick na sua geometria de equilíbrio. Entretanto, não existem trabalhos envolvendo cálculos químico-quânticos que descreva esses parâmetros durante o processo de separação da dupla fita. Portanto, neste trabalho foram realizados cálculos HF/6-31G(d,p), MP2/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p) e MP2/6-31G(d,p) para descrever as propriedades acima citadas para o par de bases Citosina-Guanina (CG) quando submetidos a três tipos de separações: a) afastamento-1 onde as distâncias das três ligações de hidrogênio (L.H.) foram sistematicamente aumentadas, b) afastamento-2 onde a distância da L.H. N1-H...O14 foi aumentada e c) o afastamento-3 onde a distância da L.H. O8...H-N24 foi aumentada, ver esquema-1. Em cada caso, o aumento das L.H. ocorreu a passos de 0,5 Å, com o resto da geometria molecular sendo completamente otimizado.



Esquema 1 – Três afastamentos do par CG estudados.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 é apresentado o perfil da energia de ligação (E.L.) e da transferência de carga (ΔQ) para os afastamento-1, -2 e -3. Para o afastamento-1 existe uma diferença significativa nos valores da E.L. e de ΔQ nos primeiros passos próximos a geometria de equilíbrio entre os cálculos HF (vermelho) e MP2 (preto). Por outro lado, nos afastamentos-2 e -3, esses parâmetros são claramente distintos, entre as curvas HF e MP2, em todo intervalo investigado.

Em geral, os valores da E.L. e ΔQ calculados no ponto, i.e., MP2/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p) (azul) são bem similares àqueles calculados com a geometria otimizada MP2/6-31G(d,p). O ΔQ no afastamento-3 é particularmente interessante, pois o aumento da L.H. O8...H-N24 leva a uma mudança no sentido da transferência de carga, que na geometria de equilíbrio (Passo 0) é da citosina \rightarrow guanina. Isto está associado à quebra das L.H.'s O8...H-N24 e N3...H-N16 (que doam carga da citosina para a guanina) e a manutenção da L.H. N1-H...O14 que retrodoa carga no sentido inverso.

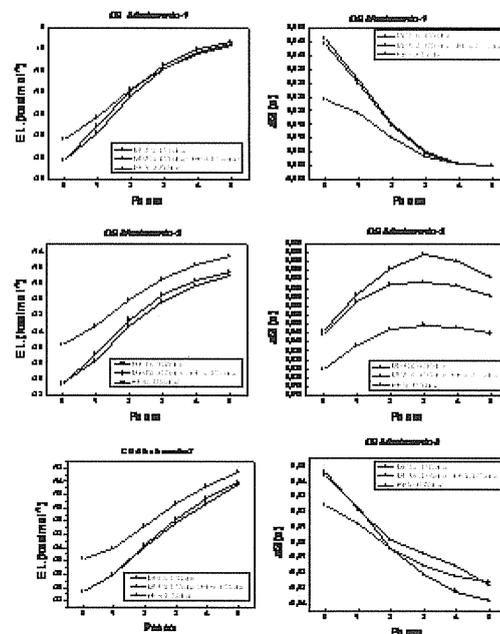


Figura 1 – Perfil calculado da energia da L.H. e de ΔQ nos afastamentos-1, -2 e -3 no par CG.

Conclusões

O ΔQ se dá no sentido C \rightarrow G na geometria de equilíbrio. Este diminui durante os processos de afastamento. Para a maioria das curvas há uma diferença significativa entre os valores HF e MP2. Os cálculos MP2/6-31G(d,p)//HF/6-31G(d,p) são uma boa alternativa para estudar as propriedades energéticas e eletrônicas do dímero CG.

Agradecimentos

CNPq, FACEPE

Estudo Teórico do Complexo de Hidrogênio da Hidantoína

Daniela Nadvorny* (PG), Eduardo C. Aguiar (PG), Marcus Vinícios P. dos Santos (PG), Silvânia M. de Oliveira (PG)[†] e João Bosco P. da Silva (PQ)

Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife (PE), Brasil.

*nady@ufpe.br, [†]in memoriam.

Palavras-chave: hidantoína, Complexo de Hidrogênio, DFT.

Introdução

A imidazolidin-2,4-diona, ou simplesmente hidantoína (Figura 1), representa a estrutura de partida para a síntese de vários compostos derivados com diferentes atividades biológicas. Por exemplo, os compostos 5,5-dimetil-hidantoína, 5-benzilideno-3-fenil-hidantoína e o 3-(4-cloro-benzil)-5-(4-nitro-benzilideno)-hidantoína apresentam atividades anticonvulsivante, antibacteriano e esquistossomicida, respectivamente [1].

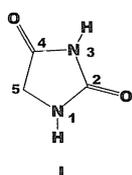


Figura 1: Estrutura com numeração do anel heterocíclico imidazolidin-2,4-diona (hidantoína).

A título de subsidiar os estudos sintéticos com informações sobre como esse anel está disposto, i.e., se na forma isolada ou formando auto-agregação (complexos de ligação de hidrogênio (L.H.)), neste trabalho, cálculos DFT-B3LYP/6-31++G(d,p) foram realizados para investigar parâmetros geométricos, energéticos e eletrônicos devido à formação do dímero da hidantoína (Figura 2).

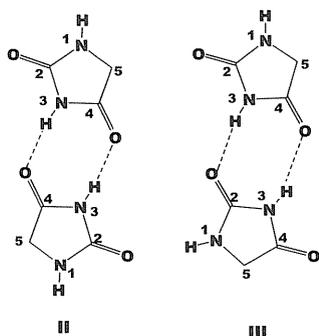


Figura 2: Estruturas do dímero da hidantoína.

Resultados e Discussão

Nossos cálculos indicam que a hidantoína livre e o seu dímero são previstos nos grupos pontuais C_s , e C_{2h} , respectivamente. As principais mudanças geométricas ocorreram nos comprimentos das ligações e nos ângulos planares próximos das L.H.'s. A distribuição de cargas de Mulliken também aponta

para mudanças significativas apenas nos átomos diretamente envolvidos nas L.H.'s. Na Tabela 1, parâmetros energéticos e vibracionais decorrentes da formação do dímero são apresentados. Percebe-se que tanto os picos associados aos osciladores $C4=O$ como $N3-H$ são deslocados para menores frequências e maiores intensidades, porém este último em maior extensão. Do ponto de vista energético, cálculos B3LYP/6-31++G(d,p) foram também realizados para o dímero da maleimida (onde o fragmento $N1-H$ da hidantoína é substituído por $C-H$) e observa-se uma energia de ligação menor em $10,76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela 1: Variações B3LYP/6-31++G(d,p) nos parâmetros energéticos (zpe+BSSE) e espectroscópicos no infravermelho entre o complexo de hidrogênio II e o monômero I da hidantoína.

$\Delta E_{BSSE}^0 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-47,52
$\Delta \nu_{N-H} \text{ (cm}^{-1})$	-313
$\Delta \nu_{C=O}^{sim} \text{ (cm}^{-1})$	-8
$\Delta \nu_{C=O}^{assim} \text{ (cm}^{-1})$	-33
A_{N-H}^C / A_{N-H}^M	25,5
$A_{C=O}^{C,sim} / A_{C=O}^{M,sim}$	1,6
$A_{C=O}^{C,assim} / A_{C=O}^{M,assim}$	2,5

Conclusões

Nossos resultados B3LYP/6-31++G(d,p) mostram que a formação do dímero da hidantoína leva: a) a alterações estruturais e de distribuição de cargas significativas apenas nos sítios próximos as L.H.'s; b) A energia da L.H. no dímero da hidantoína é maior que no dímero da maleimida; c) As principais mudanças espectroscópicas no IV são o deslocamento da frequência $N3-H$ para o vermelho e o aumento da intensidade deste pico em c.a. 26 vezes. Cálculos para o dímero III encontram-se em andamento no nosso laboratório.

Agradecimentos

CNPq, FACEPE

[†] da Silva, J.B.P.; et al. Q. Nova, aceito para publicação, 2007.

Simulação ab initio da influência da espessura de MgO na adsorção de CO em MgO/Ag(001).

R. S. Alvim, D. G. Costa, A. A. Leitão

Departamento de Química - UFJF

A. A. Leitão, R. B. Capaz, L. G. Dias, H. Niehus, C. A. Achete

Divisão de Metrologia de Materiais - INMETRO

R. B. Capaz

Instituto de Física - UFRJ

H. Niehus

Institut für Physik, HU-Berlin

Um campo emergente na catálise heterogênea são as camadas ultrafinas de óxido suportadas em superfícies metálicas muito bem reconstruídas e preparadas. A densidade eletrônica muda de acordo com a variação do número de mono-camadas de óxido e o princípio de todo o processo catalítico, a adsorção de moléculas.

Moléculas simples, com o CO, são utilizadas para o estudo inicial da superfície catalítica, que lhe proporcionará um melhor reconhecimento para futuras adsorções com moléculas específicas e complexas. Dentre os vários modelos óxido/metal propostos atualmente o MgO/Ag (001) foi selecionado pela compatibilidade entre os parâmetros de rede do MgO e da Ag, que facilita muito a construção de um modelo teórico consistente com o material obtido experimentalmente. Foi utilizado cálculo ab initio DFT, aproximação generalizada do gradiente (GGA) para correção de correlação de troca,

pseudopotenciais de Troullier- Martins para elétrons do núcleo e ondas planas, enquanto a base se ajustou para elétrons de valência. O suporte metálico se apresenta com 3 mono-camadas de Ag, variando o número das mono-camadas de MgO em 1, 2 e 3, que se encontram otimizadas.

Uma camada de vácuo de 15[°]A será colocada entre cada bulk para a adsorção das moléculas. Além de resultados da energia de adsorção das moléculas de CO foram analisados alguns parâmetros, como as distância dC-O, rumpling Mg-Mg, rumpling Mg-O, dMgO-MgO, dCO-MgO e dMgO-Ag (interface). De acordo com o modelo teórico proposto e os resultados obtidos, pode-se observar uma boa convergência dos mesmos com relação a variação da espessura de MgO e ao procedimento experimental.

ESTUDO DE INTERMEDIÁRIOS DA SÍNTESE DO SISTEMA METAL/ÓXIDO A PARTIR DE COMPOSTOS TIPO HIDROTALCITA.

Florence P. Novais*¹ (IC), Viviane da S. Vaiss¹ (PG), Kátia R. Souza² (PQ), Lúcia G. Appel² (PQ), Alexandre A. Leitão¹ (PQ).

1. Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces, GFQSI-UFJF

2. Laboratório de Catálise, LACAT, Instituto Nacional de Tecnologia

*flornovais@yahoo.com.br Palavras Chave: hidrotalcita, catálise, intermediário, hidróxidos mistos

Introdução

Os compostos tipo hidrotalcita têm grande importância em catálise, visto que além de catalisadores, são também precursores e suportes para os mesmos. Também chamados de HDL (hidróxidos duplos lamelares), são precursores do sistema metal/óxido.

O objetivo do trabalho é estudar intermediários formados na reação de síntese do sistema metal/óxido a partir de compostos tipo hidrotalcita com Zn^{2+} e Cu^{2+} . É importante estudar esses intermediários de reação pois as características físico-químicas dos precursores influenciam nas propriedades dos catalisadores. Além disso, com esse estudo, visa-se explicar o efeito memória, que é o retorno do material calcinado ao material precursor.

Foi usado cálculo *ab initio*, com condições periódicas de contorno, Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com potencial de troca e correlação GGA e LDA e pseudopotencial Troullier-Martins.

Resultados e Discussão

Foram geradas células unitárias pela substituição de Mg^{2+} por Cu^{2+} e Zn^{2+} , em diversas proporções e configurações, e otimizadas, para calcular a energia total e encontrar o intermediário mais estável.

Foi feito também estudo de outros intermediários já com a forma do sistema metal/óxido. Foi encontrado um intermediário e sua geometria foi otimizada.

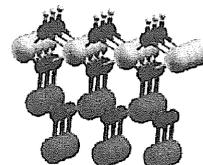


Figura 1: Energia de formação de intermediários de hidróxidos mistos

Figura 2: Intermediário mais próximo do sistema metal/óxido.

Conclusões

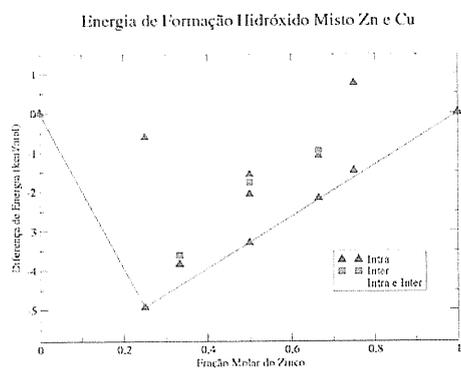
Foi obtido o intermediário mais estável do ponto de vista energético, com 25% de zinco na estrutura. Além disso, foi obtido também um intermediário com a estrutura mais próxima do sistema metal/óxido, com variação de energia de 41,1 Kcal/mol, que é consistente com estruturas de produtos de calcinação.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPQ, PBIC-UFJF e ao LACAT.

- Souza R. K. et al. Catalisadores de Cu/ZnO/Ga₂O₃ para síntese de metanol. Parte I - preparo e caracterização. SBCat. Anais do 13^o C.B. Catálise/3^o MercoCat.

- Vaccari A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. Catal. Today. 41 (1998) 53.



Cálculos *ab initio* da energia de formação de compostos tipo-brucita.

Deyse G. Costa¹ (PG)*, Alexandre B. Rocha² (PQ), Sandra S. X. Chiaro³ (PQ), Wladimir F. Souza³ (PQ), Alexandre A. Leitão (PQ)¹.

* deysegc@yhao.com.br

1- UFJF, 2 - UFRJ, 3 - Cnpes.

Palavras Chave: *ab initio*, compostos tipo-brucita, compostos tipo-hidrotalcita, energia de formação, HDL.

Introdução

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) ou compostos tipo-hidrotalcita, são uma família de materiais cuja fórmula química pode ser representada por: $[M^{2+}_{(1-x)}Me^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$. Os HDLs vêm sendo utilizados nos últimos anos na obtenção de suporte para catalisadores, precursores de catalisadores ou atuando como o próprio catalisador. Esses compostos possuem planos de hidróxidos, ou lamelas, que se tornam carregadas positivamente pela substituição de cátions divalentes M^{2+} por cátions trivalentes Me^{3+} . Essa carga é contra-balanceada por ânions interlamelares solvatados.

Apesar da ampla aplicação destes materiais em catálise, não existe informações sobre a sua estrutura em nível atômico, a partir de simulações, que possam ser utilizadas na predição e pesquisa de catalisadores mais eficientes e seletivos. A brucita, $Mg(OH)_2$, é um hidróxido com lamelas neutras e, devido a sua simplicidade química e estrutural, ela é um importante sistema modelo para o estudo das propriedades dos hidróxidos lamelares. A falta de conhecimento teórico sobre as hidrotalcitas justifica os estudos preliminares dos compostos tipo-brucita. As propriedades relacionadas com as lamelas podem ser entendidas através da compreensão da estabilidade dos compostos lamelares com estrutura tipo-brucita, frente a diversas composições. A relação entre a composição destes materiais e a sua energia de formação pode ser investigada via simulações baseadas em mecânica quântica.

Resultados e Discussão

Foram realizados cálculos *ab initio* DFT para se obter a energia total e a estrutura da brucita e dos compostos tipo-brucita gerados pela substituição do Mg^{2+} por Cu^{2+} , Ca^{2+} ou Zn^{2+} em diversas proporções. Os cálculos foram realizados usando potencial de correlação e troca GGA e pseudopotenciais do tipo Troullier-Martins para os elétrons de caroço. Ondas planas foram utilizadas na expansão das funções de base para descrição da função de onda dos elétrons de valência.

As vibrações do hidróxido de magnésio e do hidróxido de cálcio foram estudadas, obtendo-se boas concordâncias entre as frequências calculadas e os modos fundamentais de vibração experimentalmente observadas. A energia de

mistura sugeriu que a formação de compostos tipo-brucita Cu-Mg e Zn-Mg. A razão preferencial do Cu/Mg e do Zn/Mg foram 1:1. Há indicações de que os compostos $Mg_xZn_{1-x}(OH)_2$ sejam desordenados, enquanto os compostos $Mg_xCu_{1-x}(OH)_2$ sejam organizados quanto à distribuição dos cátions nas lamelas. Foi previsto que a formação de compostos mistos $Ca_xMg_{1-x}(OH)_2$ não deve acontecer, uma vez que não são energeticamente favorecidas. Todos os resultados teóricos estão de acordo com as indicações experimentais levantadas na literatura.

Conclusões

Conclui-se deste trabalho, que diferentes cátions proporcionam características peculiares aos compostos mistos, dependendo dos elementos que constituem o hidróxido. E ainda, a dependência em tal composição e estrutura precisa ser analisada para cada combinação de cátion. Não há uma regra genérica. O modelo construído para estudar as propriedades lamelares foi preditivo e consistente com as observações experimentais.

Agradecimentos

UFJF, Cnpes.

Vaccari A. *Catal. Today* 1998, 41, 53.

Oxidação de sulfetos por oxo diperoxo complexos de molibdênio contendo os ligantes 2,2'-bipiridina e N,N'-dioxido-2,2'-bipiridina

Renato Fonseca Dias ¹(IC) e Fabrício Ronil Sensato ^{1,*} (PQ)

Centro Universitário Fundação Santo André, Departamento de Engenharia Materiais, Av. Príncipe de Gales, 821, Santo André, 09060-650. e-mail: fabricao.sensato@fsa.br

Palavras Chave: Oxo diperoxo de molibdênio, transferência de oxigênio, sulfeto, abnito, DFT, complexos de Mimoun

Introdução

Oxo diperoxo complexos de metais de transição do grupo VI, de fórmula geral $MO(O_2)_2L_1L_2$ (M = Mo ou W e L_1, L_2 são ligantes eletrodadores) e conhecidos como complexos de Mimoun são compostos empregados na oxidação ambientalmente benigna, catalítica ou estequiométrica, de uma ampla variedade de substratos orgânicos, tais como, alquenos, aminas, sulfetos, entre outros. Em particular, o uso destes complexos para a oxidação de sulfetos tem despertado grande interesse, uma vez que se conjectura que o processo possa ser acompanhado de transferência de informação estereoquímica quando da presença de ligantes apropriados.

Em estreita colaboração com o grupo de síntese orgânica da Prof^a Dr. Quézia Cass [1] do DQ-UFSCar, nós investigamos teoricamente o mecanismo molecular de transferência de oxigênio de complexos de Mimoun contendo ligantes 2,2'-bipiridina e N,N'-dioxido-2,2'-bipiridina a uma variedade de sulfetos funcionais.

Resultados e Discussão

Os oxo diperoxo complexos de molibdênio investigados são aqueles representados na Figura 1. Estruturas de equilíbrio e mecanismos reacionais foram caracterizados empregando-se cálculos de estrutura eletrônica em nível DFT/B3LYP e teoria de estado de transição. O átomo de molibdênio foi descrito por um conjunto de base desenvolvido pelo método da coordenada geradora [2], enquanto o conjunto de base 6-311+G(2df,2p) foi utilizado para descrever os demais átomos

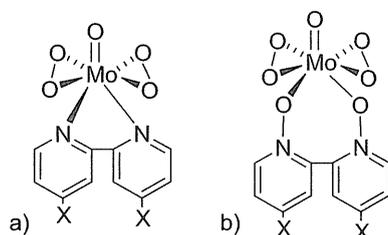


Figura 1. Molecular descrição dos oxo-diperoxos complexos contendo ligantes bidentados a) 2,2'-bipiridina e b) N,N'-dioxido-2,2'-bipiridina (X = ϕ (sem substituinte), NO_2 , Cl, OCH_3)

Os parâmetros estruturais calculados para o complexo $MoO(O_2)_2(2,2'$ -bipirina) reproduzem satisfatoriamente bem aqueles determinados experimentalmente. Por outro lado, nenhuma determinação estrutural da série $MoO(O_2)_2(N,N'$ -dioxido-2,2'-bipiridina) foi previamente realizada experimentalmente e, assim, o presente estudo teórico proporciona a primeira determinação estrutural da série supracitada.

Em particular, a análise da composição orbital, via análise de decomposição de carga (CDA), associada aos respectivos estados de transição revela que o processo pode ser descrito como uma transferência de carga entre o orbital s do enxofre e o nível $\sigma^*(O-O)$ associado ao grupo peroxo atacado, em consonância com prévio estudo baseado no simples modelo teórico $MoO(O_2)_2OPH_3$ [2-3]. A dependência entre as energias do nível $\sigma^*(O-O)$ do oxidante com a energia de ativação da reação foi perscrutada. Para tal, incluiu-se neste estudo outros complexos utilizados na oxidação de sulfetos, com características distintas, segundo o número de coordenação do átomo de molibdênio (seis ou sete), carga do ligante (se aniônico ou neutro) e força básica do ligante, a saber, pirazol; N-óxido-piridina; $C_5H_4NCO_2^-$; N,N-dimetillactamida. Uma linear correlação entre a energia de ativação e o nível de energia do nível $\sigma^*(O-O)$ foi obtida.

Conclusões

As estruturas de equilíbrio dos oxo-diperoxos complexos de molibdênio contendo ligantes 2,2'-bipiridina e N,N'-dioxido-2,2'-bipiridina substituídos foram determinadas por cálculos de estrutura eletrônica. A energia de ativação para a oxidação de sulfetos diminui com a diminuição da energia do nível $\sigma^*(O-O)$ do peroxo complexo.

Agradecimentos

► CNPq (FRS); Programa de Incentivo à Iniciação Científica (PIIC)Fundação Santo André (RFD)

1. Batigaglia, F.; Zaldine-Hernandes, M.; Ferreira, A.G.; Malvestiti, I.; Cass. B. Q. *Tetrahedron* **2001**, 57, 9669
2. Sensato, F. R., Custódio, R., Longo, E., Safont, V.S., Andrés, J. J. *Org. Chem.* **2003**, 68, 5870
3. Sensato, F. R., Custódio, R., Longo, E., Safont, V.S., Andrés, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2406

INDO/S Spectra of Compounds Used as Photosensitizers for Photodynamic Therapy.

Cristina A. Setúbal¹ (PG)* and Joaquim D. Da Motta Neto¹ (PQ). crissetubal@uol.com.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Jardim das Américas, Curitiba, Paraná, CEP 81531-990.

Keywords: INDO/S, AM1, DFT, phthalocyanine, porphyrin, photodynamic therapy

Introduction

Photodynamic Therapy (PDT) is a modality to treatment of diseases as cancer. PDT uses light, oxygen and a photosensitizer to induce tumour cells necrosis. The research about new photosensitizers has been intense in recent years. Most of the known photosensitizers are porphyrin and phthalocyanine derivatives [1]. In this work our objective was to validate a methodology that allows the proposal of new photosensitizers for use in Photodynamic Therapy. The main requirement for a good photosensitizer is a strong absorption in the region of red: bands of low-lying energy must have $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} > 650 \text{ nm}$ [2].

The molecules studied herein include porphyrins, chlorins, bacteriochlorins, phthalocyanins and etiopurpurin derivatives. Geometries were optimized at semiempirical AM1 [3] and *ab initio* B3LYP/6-31G(d) [4,5] levels. Spectra of optimized geometries were obtained using INDO/S [6,7].

Results and Discussion

Calculated results allowed us to establish two kinds of correlations about band positions and intensities of low lying bands of studied photosensitizers. Our results are summarized in Figures 1 and 2 below.

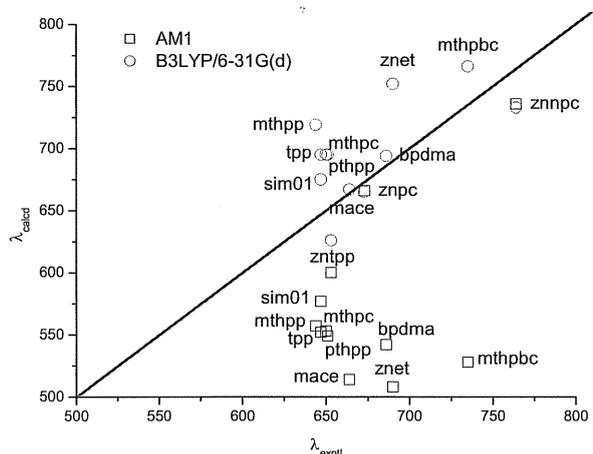


Figure 1. λ_{calcd} at optimized geometries and λ_{exptl} .

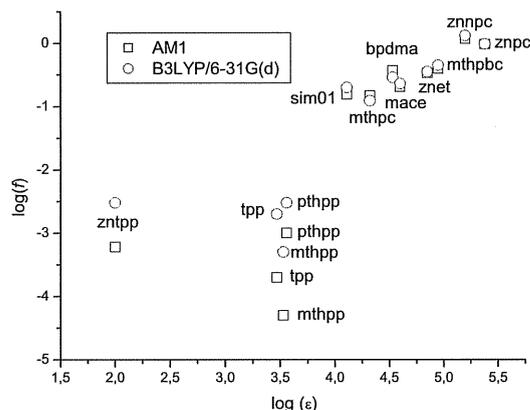


Figure 2. Oscillator strengths (f) calculated at optimized geometries vs. observed ϵ .

Conclusions

Geometry optimizations at level B3LYP/6-31G(d), plus spectral calculations using INDO/S provide an adequate methodology to correctly describe the spectra of this kind of compound. AM1 geometries are not significantly different from B3LYP/6-31G(d) geometries. Even though they present larger errors in λ_{calcd} , the ordering of the bands in the spectra is correctly described for all studied compounds.

It is possible to propose new photosensitizers based in structural modifications of this set of compounds, such as changing the metal used (Al and Zn) for Ru and Si.

Acknowledgements

CAS would like to thank CAPES for financial support.

¹ Sibata, C. H.; Colussi, V. C.; Oleinick, N. L. and col. *Braz. J. Med. Res.* **2000**, *33*(8), 869.

² Allison, R. R.; Downie G. H.; Cuenca R. and col. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* **2004**, *1*, 27

³ Dewar, M. J. S.; Zebisch, E. G.; Healy, E. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (13), 3902-3909.

⁴ Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648

⁵ Rassolov, V.A.; Pople, J. A.; Ratner; M. A. and col. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (4) 1223

⁶ Bacon, A. D. and Zerner, M. C. *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **1979**, *53* (1) 21

⁷ Ridley, J. E. and Zerner, M. C. *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **1973**, *32* (2) 111.

Defeitos do tipo Frenkel em nanotubos de ZnO

Eduardo de Moraes ¹(PG)^{*}, José Divino dos Santos ¹(PQ), João B. L. Martins ²(PQ), Elson Longo ³(PQ)
 eduquimica2003@yahoo.com.br

1- Universidade Estadual de Goiás, CP 459, Anápolis, GO, 75001-970

2- Universidade de Brasília, IQ, CP 4478, Brasília, DF, 70904-970

3- Unesp, Química, Araraquara, SP.

Palavras Chave: nanotubo, ZnO, defeitos, semi-empírico

Introdução

Materiais de ZnO tem sido de grande interesse devido ao uso potencial em eletrônica e mecânica. ZnO é um material semiconductor (banda de 3,37 eV). Nanoestruturas de ZnO tem sido utilizadas em diversas aplicações como, por exemplo, armazenagem de H₂, sensor de H₂ e etanol [1], fotocatalisadores e células fotoelétricas [2]. Defeitos em nanocristais de ZnO está diretamente relacionado com o band Gap dessas estruturas, influenciando nas suas propriedades condutoras [3]. Nanotubos de ZnO tem sido preparados por diversos métodos como decomposição térmica, síntese hidrotermal, transporte por fase vapor [4].

Resultados e Discussão

A partir de cálculos semi-empíricos AM1 utilizando-se o programa MOPAC 7.0, obteve-se a energia e o gap (Homo-Lumo) para o nanotubo de ZnO com 9 níveis e 10 unidades de ZnO por nível (180 átomos) para o estado singlet. Realizou-se então defeitos do tipo Frenkel (figura 1), onde moveu-se um átomo de Zn da sua posição inicial para uma região intersticial do nanotubo e comparou-se os resultados.

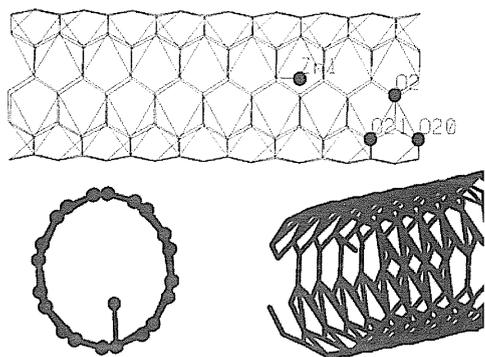
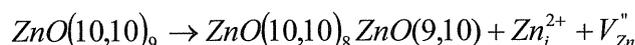


Figura 1. (a) Nanotubo vista lateral onde o Zn1 é posicionado na região intersticial desligado dos O 2, 20 e 21.(b) Nanotubo vista frontal. (c)

Nanotubo vista frontal e lateral com a vacância de Zn.

A variação de energia do nanotubo tipo armchair segundo a expressão:



foi aproximadamente +10eV para várias posições do Zn intersticial. Esta barreira de potencial pode ser alcançada considerando as variações de temperatura submetidas no processo de síntese de nanotubos [4]. No entanto, o valor do gap do nanotubo ZnO(10,10)₉ variou de 9,08 eV para aproximadamente 3 eV nas várias posições onde o Zn intersticial foi colocado. Este valor corresponde ao valor da banda de condução do ZnO.

Conclusões

Método semi-empírico AM1 apresentou uma variação de energia de 10 eV para a formação de um defeito de Frenkel em nanotubos de ZnO tipo armchair. Esta variação de energia e acompanhada com a variação de gap para valores próximos a 3 eV para cada estrutura. Este valor está de acordo com as propriedades elétricas do material.

Agradecimentos

CAPES, CNPq

Referência:

- ¹ Rout, C. S., Krislma, S. H., Vivekchand S.R.C., Govindaraj, A., Raio, C.N.R., Chem. Phys. Lett. 2005, 418, 586.
- ² Erkoç, S., Kokten, H., Physica E., 2005, 28, 162
- ³ Chen, S.J., Liu, Y.C., Lu, Y.M., Zhang, J.Y., Shen, D.Z., Fan, X.W.; Journal of Crystal Growth, 2006, 289, 55
- ⁴ Zhan J. H., Bando Y., Hu, J. Q., Golberg, D., Appl. Phys. Lett., 2006, 89, 243111

Análise Conformacional Comparativa do Grupo Funcional $-SO_2NH_2$ em Sulfonamidas

Francisco C. Lavarda (PQ)*, Ignez Caracelli (PQ)

Grupo de Biomoléculas e Materiais, Departamento de Física, Faculdade de Ciências de Bauru, Universidade Estadual Paulista – UNESP (lavarda@fc.unesp.br).

Palavras Chave: sulfonamidas, cálculo semiempírico, cálculo ab initio, análise conformacional.

Introdução

Este estudo tem por objetivo comparar dados experimentais com resultados teóricos provindos de métodos de cálculos de orbitais moleculares nos níveis semiempírico e *ab initio* de teoria para a conformação molecular do grupo funcional $-SO_2OH$ das sulfonamidas. Surgiu da necessidade de determinarmos o método mais adequado para o cálculo da estrutura eletrônica de famílias de sulfonamidas que possuem atividade antimalarial e em vista do fato da valência do átomo de enxofre no grupo funcional (perfazendo um total de quatro ligações) em que supostamente os orbitais d desempenham um papel importante nas ligações químicas. Não sabíamos se os métodos semiempíricos mais comumente adotados seriam capazes de reproduzir adequadamente a geometria de equilíbrio, uma vez que estes se utilizam de uma base mínima de orbitais atômicos do tipo s e p. Então realizamos este estudo para comparar dados experimentais com resultados dos métodos semiempíricos mais empregados atualmente, com um método semiempírico e outro *ab initio* que incluem os orbitais d na base.

A molécula cuja conformação molecular é investigada pelos métodos teóricos é a ciclohexanosulfonamida (Fig.1). Os dados experimentais da geometria de diversas moléculas que contém como parte de sua estrutura a ciclohexanosulfonamida foram obtidos do banco de dados Cambridge Structural Database.

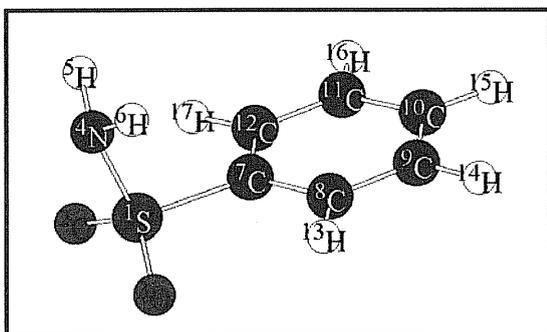


Figura 1. A molécula estudada: ciclohexanosulfonamida.

Para o cálculo da estrutura eletrônica no nível de teoria semiempírico, usamos três métodos presentes no pacote Mopac: MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap), AM1 (Austin Model 1) e PM3 (Parametric Method 3). Todos eles empregam uma base de orbitais atômicos s e p. Ainda no nível semiempírico, o método MNDO/d é uma modificação do método MNDO em que se passa a empregar também os orbitais d na base de orbitais atômicos. Os cálculos foram feitos com o programa Cache 5.0. Para o nível de teoria *ab initio*, usamos o pacote Gamess em um cálculo empregando a teoria da funcional da densidade com o funcional híbrido B3LYP e a base extensa e polarizada 6-31G*.

Resultados e Discussão

Em termos de comprimentos de ligação (CL), podemos dizer que os mais importantes a serem avaliados são as ligações do átomo de enxofre S-C, S-N e S-O. Para estes CLs, o método que apresenta, em média, o menor erro é o AM1. Se considerarmos todos os CLs presentes no grupo $-SO_2NH_2$, mantém-se esta tendência do AM1 apresentar o melhor resultado médio.

Os ângulos O-S-C apresentam bons valores para todos os métodos, sendo que a menor diferença é apresentada pelo método AM1.

A análise dos resultados não mostrou entre os métodos semiempíricos a esperada superioridade do MNDO/d. Isto parece demonstrar que os orbitais d não desempenham um papel central nesta configuração do átomo de enxofre.

Conclusões

Comparando-se todos os dados, concluímos que pode-se empregar o método semiempírico AM1 para o cálculo da estrutura eletrônica de sulfonamidas.

Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de Cristalografia, Estereodinâmica e Modelagem Molecular (UFSCar) e ao Grupo de Sólidos Orgânicos e Novos Materiais (UNICAMP).

Electronic structure and antimalarial activity of alkoxyated and hydroxylated chalcones.

Augusto Batagin-Neto (PG)^{1,2*}, Francisco C. Lavarda (PQ)¹

¹Grupo de Biomoléculas e Materiais, Departamento de Física, Faculdade de Ciências de Bauru, Universidade Estadual Paulista – UNESP. ²PosMat, UNESP. (netobat@fc.unesp.br).

Keywords: antimalarials, chalcones, electronic structure, molecular modeling

Introduction

The chalcones, which common characteristic is an aromatic ketone core, were recently reported as showing antimalarial activity. They are good candidates to antimalarial drugs because they can be easily synthesized and modified, allowing a wide range of analogous to be tested.

We present in this work a model to classify the activity of these compounds based on electronic structure descriptors. Figure 1 shows the chalcone structure common to the 115 compounds.

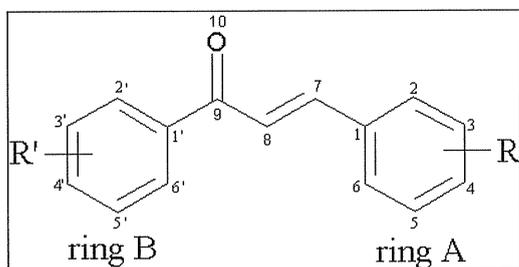


Figure 1. Basic structure of chalcones of this work.

All the calculations, including geometry optimization and electronic structure, are carried out employing the neglect of diatomic differential overlap based semiempirical molecular orbital method Austin Model 1 (AM1) and the package MOPAC. The calculations for all molecules were done *in vacuo* employing Restricted Hartree-Fock.

A collection of 143 electronic indexes, most of them related to the energy and electron density of the frontier molecular orbitals, are investigated as descriptors to these set of molecules.

Results and Discussion

After all the combinations up to five descriptors were investigated, no high correlation regression equation came out. This very impressive result seems to indicate that an approach with emphasis in the distinction between active and non-active compounds should be more appropriate.

Aiming a classification scheme to differentiate active from non-active compounds, we employed the supervised recognition pattern method Linear Discriminant Analysis (LDA).

The discriminant function that best separates the active from non-active compounds is:

$$DF = -10.582 - 66.382 BO_{(1'-2')} - 4.198 BO_{(4-5)}$$

$$+ 148.080 BO_{(9-1')} + 146.651 CHAR_{(7)} + 118.771 CHAR_{(8)}$$

The descriptors involved are bond order (BO) and charge (CHAR).

The DF's cutoff is 0.294: to each compound, if $DF \geq 0.294$ the compound is predicted to be active; otherwise the compound is predicted to be non-active. This function presents a statistical significance higher than 99.99% (Wilk's Lambda = 0.671, Chi-square = 40.088 with 5 degrees of freedom, and $p = 0.000$). Approximately 81% of the 105 molecules are correctly classified with this model. Leave-one-out cross validation (in which each molecule is tested with a model derived from all the other molecules) present 76.2% of correctly classified molecules.

Although the DF is an excellent mean of testing the tendency of activity of an already synthesized molecule, it is interesting to have clues to develop new active compounds. It's possible to see that there are many ways to combine the descriptors to accomplish high activity. However, we focused our attention to the three regions of the basic molecule defined by the five descriptors: bonds 9-1'-2', bond 4-5, and charges 7+8. Supported by another series of LDA studies, we can conclude that the first two regions are of essential importance to determine the degree of activity of new compounds.

Conclusion

In order to achieve high antimalarial activity, the substitutions to ring A should induce a weak bond between carbons 4 and 5 ($BO_{(4-5)}$ should be as low as possible), and the substitutions to ring B should induce a strong bond between carbons 9 and 1' ($BO_{(9-1')}$ should be as high as possible) and a weak bond between carbons 1' and 2' ($BO_{(1'-2')}$ should be as low as possible).

Acknowledgements

We would like to thank FAPESP Foundation for financial support.

Estabilização de pares quark-antiquark na presença de matéria atômica

Cristiano C. Bastos (PG)*, Antonio C. Pavão (PQ), Joacy V. Ferreira (PG)

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil, 50.670-901

*cristianobastos@ufpe.br

Palavras Chave: quarks livres, cálculos HF

Introdução

Embora quarks livres ainda não tenham sido identificados, variadas pesquisas desde os anos 1970 têm considerado esta possibilidade¹⁻⁴. No presente trabalho apresentamos um aspecto ainda inexplorado sobre a possível estabilização de pares quark-antiquark na presença da matéria atômica.

Resultados e Discussão

Seguindo a dependência da energia com Z^2 no átomo de hidrogênio, *fitamos* a curva mostrada na Fig. 1 de acordo com a equação $E = -kZ^a$.

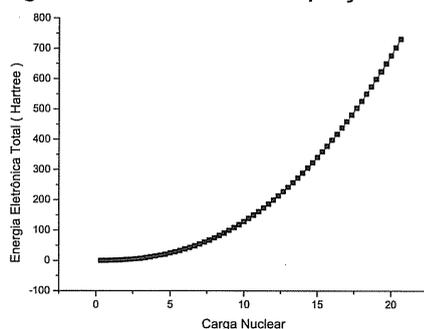
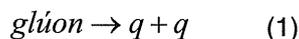


Figura 1. Fitting da energia eletrônica para átomos com $Z \pm 1/3$ e $Z \pm 2/3$

No vácuo, o estado condensado de quarks e glúons pode ser representado pelas equações:



Consideremos o processo acima descrito acontecendo na presença de matéria atômica e admitamos a formação de átomos quarkônicos de acordo com a equação:



Como a dependência da energia com Z é não-linear, a reação 3 será exotérmica. A tabela 1 mostra alguns resultados HF para a interação de diferentes átomos com quarks $u (+2/3)$ e $d (-1/3)$.

Tabela 1. Cálculo de ΔE (eV) para a equação 3

Átomo	$q=d, \bar{q}=\bar{d}$	$q=u, \bar{q}=\bar{u}$
H	-3,02	-12,09
B	-7,95	-24,63
O	-8,72	-37,54
Ca	-14,30	-66,07

Mesmo sabendo que a energia de interação de cor de um sistema quark-núcleo é bem superior à energia de interação eletrônica, podemos afirmar que ocorre uma estabilização do par quark-antiquark quando na presença da matéria atômica. Uma consequência dessa estabilização do par em relação ao estado condensado de glúons é que a presença da matéria atômica irá favorecer a formação da matéria hadrônica, isto é, a presença da matéria atômica induz à formação de mais matéria. A tabela também mostra que a estabilização do par é tanto maior quanto maior é a carga nuclear. Esse resultado está de acordo com Rújula *et al*⁴ que, a partir de cálculos de eletrodinâmica quântica, encontra uma preferência dos quarks livres para se ligarem a núcleos mais pesados.

Conclusões

Admitindo a formação de átomos com carga nuclear fracionária concluímos que a matéria atômica pode representar um meio estabilizante do par quark-antiquark. Também observamos que existe uma preferência dos quarks livres de se ligarem a núcleos pesados, em detrimento de núcleos mais leves.

Agradecimentos

Agências CNPq e Capes pelo suporte financeiro.

¹ Pavão, A.C., Craw, J.S., Chaer, M.A.C.; *Int. J. Quantum Chem.*, **48**, 219 (1993).

² Perl, M.L., Loomba, D.; *Mod. Phys. Lett.*, **35**, 2595 (2004).

³ Barbosa, A. G. H.; Nascimento, M. A. C.; *Mol. Phys.* **100**, 1677 (2002).

⁴ De Rújula, A., Giles, R.C., Jaffe, R.L.; *Phys. Rev. D*, **17**, 285 (1978).

The isotopic dipole moment of HD averaged over vibrational wave functions

Aline Viol (IC), Denise Assafão (PG), Leonardo Diniz (PG), José R. Mohallem(PQ)

Laboratório de Átomos e Moléculas Especiais, Departamento de Física, ICEx Universidade Federal de Minas

aviol@fisica.ufmg.br, rachid@fisica.ufmg.br

isotopic dipole moment, vibrations

Introduction

The dependence of the static isotopic dipole moment of HD with interatomic distance is already known [1]. In our laboratory a method and a program (ISOTOPE [2]) have been developed to generate adiabatically corrected electronic wavefunctions as well as potential energy curves and surfaces. With this it becomes possible to evaluate the vibrational effects on this quantity, without resorting to the Born-Oppenheimer approximation to these states, but without the need of unfeasible full nonadiabatic calculations as well. In this work we calculate the averaged isotopic dipole moment of HD over some of its low-lying vibrational states. We expect to perform better match between theoretical and experimental results, as well as to develop further this approach in the prediction of isotopic dipole moments of more complex isotopic molecules, with a special interest in HDO [3].

Results

With the CI method and a basis set specially designed [3] to reproduce the HD dipole moment at equilibrium geometry, we obtained the potential energy curve from $R=0.20 a_0$ to $3.0 a_0$, with a grid of 0.01 spacing. Evaluating the dipole moment at the minimum of the curve, $R=1.456 a_0$, the resulting dipole moment is $\mu=8.180 E-4$ Debye. Solving the Schrödinger equation for nuclear motion and using the resulting $v=0$ vibrational wavefunction, we averaged the dipole moment $\mu(R)$ over this wavefunction, obtaining $\mu=8.441 E-4$ Debye. Further results for this and other vibrational states will be shown in the poster.

Discussion

The results obtained so far deserve further checking and improvement. They show, however, a remarkable concordance with nonadiabatic calculations of the HD dipole moment, which yields $\mu=8.5 E-4$ Debye, in the ground state. Involvement of higher excited states will allow us to perform comparison with experimental results. This procedure seems to be unfeasible in full nonadiabatic calculations, so that it appears as the most promising feature of this work.

Acknowledgements

Supported by Fapemig and CNPq.

1. Ford A. L. and Browne J. C., Phys. Rev A. 16 (1977) 1992.
2. Gonçalves C. P. and Mohallem J. R. J. Comput. Chem. 25 (2004) 1736.
3. Assafão D. and Mohallem J. R., J Phys B: At. Mol. Opt. Phys. 40 (2007) F85.
4. Cafiero M. and Adamowicz L., Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 073001.

ESTUDO TEÓRICO DO MECANISMO DE POLPAÇÃO ORGANOSSOLVE

Marcelo M. Tusi¹ (PG), Eduardo Santos de Araujo² (PQ), Julio M. Trevas dos Santos² (PQ)*

¹IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares; Programa Célula a Combustível; São Paulo - SP

²UNICENTRO - Universidade Estadual do Centro-Oeste; Departamento de Química; Guarapuava - PR.

*e-mail: trevas@unicentro.br

Palavras Chave: Lignina; Polpação Organossolve; AM1.

Introdução

Os processos de deslignificação, nos quais busca-se a separação da lignina da celulose e hemiceluloses, são de grande importância industrial. Dos diferentes processos conhecidos, o organossolve é um dos mais promissores considerando as vantagens econômicas e redução de impacto ambiental. Contudo, o mecanismo de deslignificação neste processo ainda não está bem esclarecido.

Estudos da cinética de polpação organossolve em sistemas tamponados [1,2] indicaram a ocorrência de um mecanismo de reação catalisada por ácido do tipo geral (Figura 1).

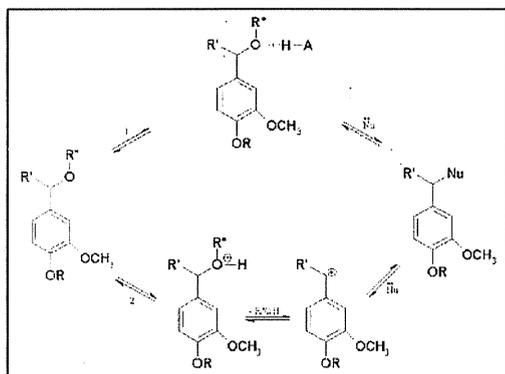


Figura 1. Mecanismo proposto para uma catálise específica e geral.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar o mecanismo de polpação organossolve proposto nos estudos experimentais, procurando desvendar possíveis peculiaridades do mesmo e observando a coerência entre dados experimentais e teóricos.

Resultados e Discussão

O trabalho dividiu-se em três partes: estudo dos modelos de lignina (Figura 2), estudo dos precursores da reação e estudo dos intermediários da reação.

Todo o estudo teórico foi desenvolvido em ambiente FreeBSD (Unix Freeware para IBM PC's e compatíveis). Foram utilizados os programas open-source Viewmol, VEGA, GAMESS 98 e Molden. No GAMESS 98 foram efetuados os cálculos Hartree-Fock AM1 com otimização de geometria. O programa VEGA foi utilizado para conversão de formato e os softwares Viewmol e Molden para visualização e alteração de geometria.

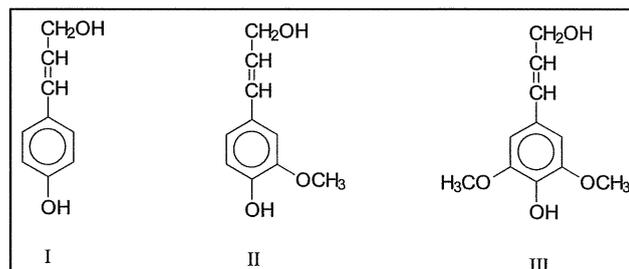


Figura 2. Álcoois precursores da lignina: (I) álcool p-cumarílico; (II) álcool trans-coniferílico; (III) álcool trans-sinapílico.

Como era esperado a adição de grupos metóxi, ligados ao anel aromático, confere uma maior estabilidade ao composto. Portanto, a ordem de estabilidade dos precursores de lignina é álcool p-cumarílico < álcool trans-coniferílico < álcool trans-sinapílico.

O estudo teórico, em fase gasosa, permitiu observar que a reação, energeticamente, tem como rota principal a Rota 1 da Figura 1, identificada como sendo uma catálise geral. Através dos cálculos também foi possível concluir que o ataque nucleofílico dá-se preferencialmente no carbono alfa, que é o mais deficiente de elétrons.

Conclusões

Os métodos usados neste estudo foram bastante satisfatórios uma vez que os resultados deste estudo são concordantes com aqueles encontrados pelo estudo experimental.

Agradecimentos



¹ ARAÚJO, E. S. Cinética de Deslignificação Organossolve. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de São Carlos – USP (1995).

² ARAÚJO, E. S. Estudos Cinéticos da Deslignificação Organossolve em Sistemas Tamponados. Tese de Doutorado. Instituto de Química de São Carlos – USP (2000).

³ SARKANEN, K. V. & LUDWIG, G. H. (ed). Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. New York: Wiley-Interscience, 1971.

Análise da diferença HOMO-LUMO, das cargas, e da estabilidade de modelos de $[(MgF_2)_n]_m$, com métodos PM3 e Hartree-Fock com a base de Huzinaga; $n=6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$ e 30 ; $m=1, 2, 3$;

Ferreira, M. D. ^{(1)*}, Santos, J. D. ⁽¹⁾, Martins, J.B.L ⁽²⁾, Longo, E ⁽³⁾, Taft, C.A ⁽⁴⁾

* UEG – Universidade Estadual de Goiás, UnUCET – Química, madouquim@yahoo.com.br, jdsantos@ueg.br.

* UEG – Universidade Estadual de Goiás, UnUCET – Química, madouquim@yahoo.com.br, jdsantos@ueg.br.

(1) UNB – Universidade de Brasília – Química - lopes@unb.br.

(2) UNESP – Araraquara – Química - elson@iq.unesp.br.

(3) CBPF – Centro Brasileira de Pesquisas Físicas- catff@terra.com.br

keywords: Nanotubes, semi-empirical, homo-lumo, huzinaga.

Introdução

Nanoestruturas (one-dimensional (1D)), tem um potencial de aplicações em eletrônicos construídos em nanoescala. Enquanto parte de um vasto trabalho focado em materiais de carbono, metais e óxidos e considerável estudo sobre nanoestruturas de fluorídricos[1].

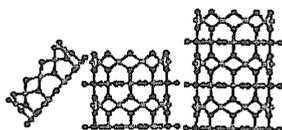


Figura 1: Modelos para $[(MgF_2)_n]_m$

Resultados e Discussão

Foram feitos modelos, figura 1, e cálculos semi-empíricos, método PM3 e cálculo ab-initio, com método Hartree-Fock e base Huzinaga, resultando na otimização das três distâncias: d_{Mg-Mg} , d_{F-F} e d_{Mg-F} . Os valores de GAP(eV) na tabela1 e figura2 para MgF_2 .

Tabela 1: GAP(eV) para $[(MgF_2)_n]_m$. Cálculo Semi-Empírico método PM3.

$[(MgF_2)_n]_2$	d Mg-Mg	d F-F	d Mg-F
n = 6	9,16981	9,35976	10,10558
n = 8	9,66728	10,16541	10,38209
n = 10	9,86718	10,29056	10,48701
n = 12	10,0322	10,32913	10,54110
n = 14	10,06393	10,37026	10,57337
n = 16	10,08458	10,39732	10,59428
n = 18	10,15847	10,41606	10,60862
n = 20	10,16914	10,42967	10,61892
n = 30	10,13408	10,40654	10,64357

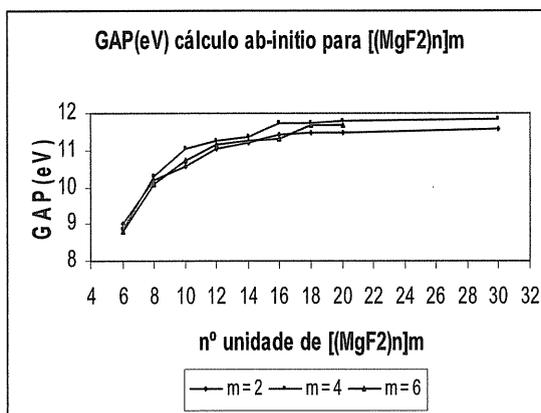


Figura 2: GAP(eV) para $[(MgF_2)_n]_m$

Conclusões

O crescimento dos nanotubos de $[(MgF_2)_n]_m$ levam a resultados que mostram uma estabilização das estruturas, conforme ocorre uma a maior complexidade destes clusters cilíndricos.

Agradecimentos

A Universidade Estadual de Goiás, a UnB, e ao LIEC-UFSCar - CNPq

References

[1] Miinhua Cao, et.al. Elsevier. Journal Solid Satate Chemistry. 177(2004)2205-2209.
 [2] Ruppalt, L.B, Albrecht P.M, Lyding, J.W. Deposition and STM investigation of single-walled carbon nanotubes on GaAs. Nanotechnology 2004; 10.1109.

Computational study of $[(\text{SnO}_2)_n]_m$ nanotubes

Santos, J. D. ^{(1)*}, Ferreira, M. D. ⁽¹⁾, Martins, J. B. L. ⁽²⁾, Longo, E. ⁽³⁾ and Taft C. A. ⁽⁴⁾

- (4) *UEG, Universidade Estadual de Goiás, UnUCET, Química, madouquim@yahoo.com.br, jdsantos@ueg.br.
 (5) Universidade de Brasília, Instituto de Química, LQC, CP 4478, Brasília, DF, 70904970, Brazil, lopes@unb.br.
 (6) UNESP, Instituto de Química, LIEC, CEP 14801-907, Araraquara, SP Brazil, elson@iq.unesp.br.
 (7) Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, DMF, R. Xavier Sigaud, 150, Rio de Janeiro, R.J. 22290-180, Brazil catff@terra.com.br.

keywords: Nanotubes, SnO₂, clusters, semiempirical methods

Introdução

Nanotubes of tin oxide have been widely studied. SnO₂ are known for different applications, e.g., gas sensors, and solar cells [1,2].

Results e discussion

We have build the geometries for the $[(\text{SnO}_2)_n]_m$ nanotubes using the structure of rutile crystal lattice, (Figure 1).

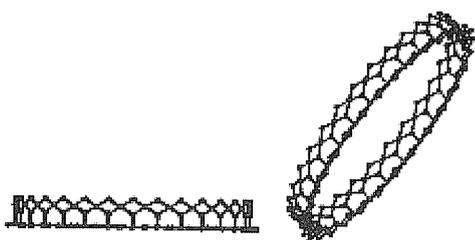


Figure 1: $[(\text{SnO}_2)_n]_m$ Models

The semi-empirical MNDO was used in order to optimize the interatomic distances. The minimum energy (eV) corresponding to the structures are presented on Table 1. The Figure 2 presents the gap (HOMO-LUMO) for the variation of three distances for each unit number of $[(\text{SnO}_2)_n]_2$.

Table 1: $[(\text{SnO}_2)_n]_2$ MNDO method.

$[(\text{SnO}_2)_n]_m$	$d_{\text{Sn-Sn}}$	$d_{\text{O-O}}$	$d_{\text{Sn-O}}$
n = 6	3.368	2.288	2.120
n = 8	3.402	2.287	2.080
n = 10	3.434	2.287	2.080
n = 12	3.452	2.287	2.000
n = 14	3.462	2.287	2.080
n = 16	3.469	2.287	2.080

n = 18	3.474	2.243	2.080
n = 20	3.477	2.287	2.120
n = 30	3.593	2.287	2.080

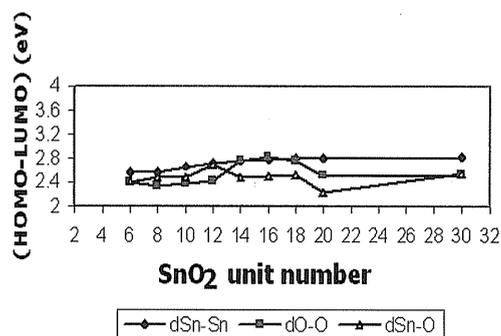


Figure 2: Gap $[(\text{SnO}_2)_n]_2$

Conclusions

In conclusion, the distances for atoms have values 3,4 Å, 2,28 Å, 2,08 Å corresponding to the distances Sn-Sn, O-O, Sn-O, in the structures. The gap (HOMO-LUMO) has the variation of 2,8 eV of the $[(\text{SnO}_2)_n]_2$ nanotubes.

acknowledgements

CNPq, CAPES, QTEA-UEG, UnB, LIEC-UFSCar

[1] Hyoun Woo Kim, Seung Hyun Shim. J. Alloys Comp. 426 (2006) 286.

[2] Young Zhang et al. Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 792.

Estudo Teórico do Mecanismo de Alquilação Friedel-Crafts

Alline V. B. de Oliveira (IC) *, Fernanda G. Oliveira (PG), Pierre M. Esteves (PQ)

alievbo@yahoo.com.br

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Palavras Chave: Carbocátion, mecanismo SET, complexo sigma, complexo pi, alquilação.

Introdução

Reações de substituição eletrofílica aromática (SEA) são responsáveis por uma série de transformações em química orgânica sintética, bem como na indústria. Reações de nitração aromática, acilação e alquilação Friedel-Crafts são exemplos destas reações. O mecanismo mais aceito para as reações de SEA se baseia na adição de um eletrófilo ao anel aromático, substituindo um de seus átomos de hidrogênio.

Estudos tanto teóricos quanto experimentais sobre nitração aromática¹ e acilação de Friedel-Crafts² sugerem um mecanismo diferente do encontrado nos livros-texto. Este, se baseia na transferência de um elétron (SET, Single Electron Transfer) do anel aromático para o eletrófilo, formando um cátion radical do composto aromático e uma molécula do eletrófilo. Após a transferência estes se recombinariam formando o intermediário complexo sigma.

Estes resultados colocam em cheque o mecanismo aceito para todas as reações de SEA. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo investigar o mecanismo da reação de alquilação de Friedel-Crafts através de metodologia teórica baseada na teoria do funcional da densidade (DFT – density functional theory).

Resultados e Discussão

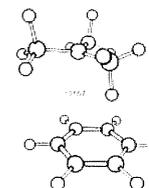
Como modelo para o estudo da reação de alquilação de Friedel-Crafts foi utilizado o benzeno, como substrato aromático, e carbocátions metílico, primário (etila), secundário (isopropila) e terciário (terc-butila). Foram realizados cálculos do funcional da densidade em nível B3LYP/6-31++G(d,p).

A reação do benzeno com a terc-butila passa por dois intermediários, sendo eles o complexo sigma e o complexo pi (mostrados a seguir). Este último é mais estável que o complexo sigma por 7,8 Kcal/mol. A maior

estabilidade do complexo pi pode ser explicada pela estabilidade do carbocátion terciário, a manutenção da aromaticidade do sistema além da interação entre a nuvem eletrônica do anel aromático e um hidrogênio da metila voltada para o anel.



Complexo sigma



Complexo pi

Os carbocátions metílico, primário e secundário se mostraram mais reativos, não passando pelo complexo pi e formando como único intermediário o complexo sigma. A maior reatividade destes carbocátions já era esperada e a não formação do complexo pi apenas reflete a menor estabilidade destes carbocátions.

Conclusões

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que a estabilidade do carbocátion influencia na formação do intermediário pi.

O mecanismo SET não parece estar envolvido na reação de alquilação de Friedel-Crafts.

Outros substratos aromáticos estão sendo investigados para que seja possível verificar a influência de sua variação no mecanismo.

Agradecimentos

CNPq, CAPES

Queiroz, J. F.; Carneiro, J. W. M.; Sabino A. A.; Sparapan, R.; Eberlin, M. N.; Esteves, P. M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 6192-6203

² Rodrigues, P. F. **2006**, Tese de mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Otimização de Potenciais Efetivos para Descrição de interações Fracas na Teoria do Funcional Densidade.

Maurício D. Coutinho-Neto¹(PQ)*, I-Chun Lin²(PG), Otto A. von Lilienfeld³(PQ), Ivano Tavernelli²(PQ), Enrico Tapavizca²(PG), Ursula Röthlisberger²(PQ). *mauricio.neto@ufabc.edu.br*

¹ Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Santa Adélia, 166 Santo André. São Paulo, Brazil 09.210-170.

² Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Laboratoire de Chimie et Biochimie Computationnelle, CH-1015 Lausanne, Switzerland.

³ Sandia National Laboratories, PO Box 5800, Mail Stop 1322, Albuquerque, New Mexico 87185-1322, USA.

Palavras Chave: Dispersion, van der Waals, London forces, QM/MM, ab-initio molecular dynamics.

Introdução

A limitação da Teoria do Funcional Densidade na aproximação GGA (TFD-GGA) em descrever interações inter-moleculares fracas (van der Waals) é contornada com o uso de potenciais atômicos não locais (DCACPs, do inglês Dispersion Corrected Atom Centered Potentials). Neste procedimento, o potencial não local é obtido a partir da calibração individual de componentes atômicas. O objetivo desta comunicação é o de apresentar novos parâmetros dos potenciais não locais utilizando cálculos CCSD(T) como referência para os átomos de H,C,N,O, He, Ne, Ar e Kr. Resultados da teoria aplicada à complexos de bases de DNA na forma empilhada e na forma de pares de Watson e Crick, bem como resultados para complexos de hidrocarbonetos serão analisados.

Resultados e Discussão

Figura 1. Configurações utilizadas no cálculo da interação de empilhamento entre bases de DNA usando o método DCACP.

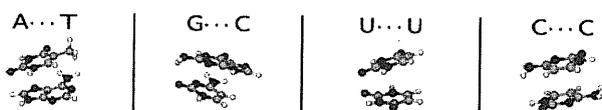


Tabela 1. Interação entre bases de DNA pelo método DCACP utilizando as orientações assinaladas na Fig.1. Valores em kcal/mol.

Bases	A...T	G...C	U...U	C...C
BLYP	1.2	-7.4	-0.2	-0.3
DCACP-BLYP	-9.5	-14.6	-7.8	-8.8
Ref ¹	-11.6	-16.9	-10.3	-9.9

Conclusões

Os resultados obtidos para a interação de van der Waals quando comparados a valores de referência demonstram a excelente precisão do método DCACP.

O método DCACP utiliza a mesma forma funcional dos pseudo-potenciais analíticos de Goedecker-Teter-Hutter². Desta forma, o uso da correção DCACP de potenciais efetivos em cálculos TDF-GGA possibilita uma melhora significativa na precisão do cálculo de energias de interação inter-moleculares sem entretanto acarretar em custos computacionais elevados.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e a Swiss National Science Foundation.

¹ Jurecka, P; Sponer, J; Cerny, J; Hobza, P, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 1985.

² Goedecker S.; Teter M; Hutter J, *Phys Rev. B.*, **1996**, 54, 1703.

Estudo da Complexação dos íons metálicos cálcio, magnésio e zinco no plasma sanguíneo utilizando redes neurais artificiais (RNAs)

Júlio César Dillinger Conway* (PG)^{1,2}, Stefânia Neiva Lavorato(IC)¹
José Rogério de Oliveira Jr. (IC)¹, Jadson Cláudio Belchior(PQ)¹

¹Departamento de Química - ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos 6627, Pampulha, (31.270-901) Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

²Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Av. Dom José Gaspar 500, Coração Eucarístico, (30.535-901) Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

*conway@pucminas.br

Palavras Chave: redes neurais artificiais – íons metálicos – zinco - cálcio - magnésio - plasma sanguíneo.

Introdução

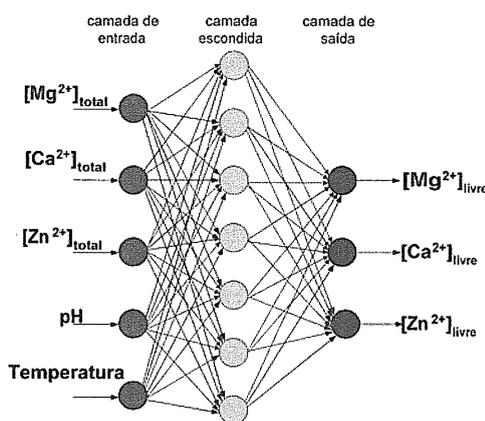
Complexos formados por íons metálicos e ligantes são importantes em muitos processos bioquímicos e fisiológicos. Íons metálicos, tais como Ca^{2+} , Mg^{2+} e Zn^{2+} desempenham um papel importante no equilíbrio do plasma sanguíneo. Alterações nesse equilíbrio podem contribuir para o surgimento de doenças, tais como hipertensão, osteoporose e doenças cardíacas. Além disso, fatores tais como pH e temperatura podem afetar o equilíbrio entre estes íons e os complexos formados com ligantes de baixo peso molecular.

O objetivo deste trabalho é estabelecer um modelo do equilíbrio entre os íons metálicos Ca^{2+} , Mg^{2+} e Zn^{2+} e os complexos formados por estes íons e ligantes, tais como alanato, glicinato, carbonato e citrato. Este modelo baseia-se em uma rede neural artificial (RNA) mostrada na Figura 1, que considera também os efeitos do pH e da temperatura. Os dados para o treinamento da RNA serão obtidos de um modelo do plasma sanguíneo amplamente utilizado¹. As medidas experimentais de Huskens e colaboradores² serão utilizadas para validação da RNA.

Resultados e Discussão

Os resultados preliminares da validação da rede neural artificial com dados experimentais¹ mostraram que a RNA proposta conseguiu prever as concentrações livres do magnésio com erros inferiores a 3%. Além disto, foi possível prever que o cálcio e o magnésio diminuem com o aumento tanto do pH quanto da temperatura. Os dois resultados são validados por experimentos descritos na literatura que apontam esta mesma relação inversa.

Figura 1. RNA utilizada para analisar os efeitos do pH e da temperatura, nas concentrações de cálcio, magnésio e zinco.



Conclusões

Foi desenvolvida uma metodologia para estudos dos processos químicos envolvidos na complexação do Ca^{2+} , Mg^{2+} e Zn^{2+} no plasma sanguíneo, levando em consideração efeitos da temperatura e do pH. Os estudos realizados até o momento, mostraram que a RNA conseguiu mapear corretamente a influência do pH e da temperatura nas concentrações dos íons metálicos estudados. Dessa forma, em princípio, as redes neurais artificiais podem ser aplicadas eficientemente como uma ferramenta complementar no estudo da complexação de íons metálicos, e em particular, na análise do equilíbrio do plasma sanguíneo.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e a FAPEMIG pelo suporte financeiro. JCDC agradece a PUC-MG.

¹ May PM, Linder PW, Williams DR (1977) J Chem Soc Dalton 6:588-595

² Huskens J, Main M, Malloy CR, Sherry AD (1997) Biochim Biophys Acta 1336:434-444

Influência da forma de simulação do solvente no cálculo das constantes de blindagem em compostos orgânicos naturais.

Moacyr Comar Jr.^{1,*} (PQ), Jamal da Silva Chaar¹ (PQ), Saulo L. da Silva¹ (PQ), Kelson Mota T. de Oliveira¹ (PQ)

¹ Universidade Federal do Amazonas, Dep. de Química, Setor Sul, Av. Gen. Rodrigo Otávio Jordão Ramos, 3000, Manaus

*moacyr@ufam.edu.br

Palavras Chave: RMN, solventes, iridóides, DFT

Introdução

A descrição teórica das constantes de blindagem tem recebido grande atenção nos últimos anos e muitos trabalhos têm sido escritos sobre ela¹. De qualquer forma, o cálculo teórico de tais constantes é uma desafiadora tarefa, que envolve vários passos. Somado a isso, uma outra fonte de pesquisa que tem chamado a atenção dos pesquisadores é a forma de descrever os efeitos de solventes em todas as áreas da Química Teórica².

Um dos melhores métodos para se calcular os deslocamentos químicos é o GIAO (Gauge Invariant Atomic Orbital). Aliado a este método, este trabalho simulou dois tipos de solventes, a água e o metanol, para o cálculo dos desvios químicos nos átomos de carbono e hidrogênio de quatro moléculas isoladas da flora amazônica. A simulação dos solventes pode ser feita por meio de vários métodos, entre eles o ASC (Apparent Charge Surface), que pode apresentar as formulações CPCM, IEFPCM, COSMO. Uma outra forma de simulação do solvente é o DIPOLE, que simula o solvente da maneira proposta por Onsager.

Resultados e Discussão

As quatro moléculas estudadas são compostos isolados da flora amazônica. Suas estruturas geométricas foram otimizadas sem a influência dos solventes, utilizando a metodologia DFT, através de dois funcionais, B3LYP e PW91, aliada à base 6-31G(d,p). Os solventes usados na determinação experimental do espectro de RMN foram água deuterada e metanol deuterado. Teoricamente, os solventes foram simulados através de quatro formulações diferentes: CPCM, IEFPCM, COSMO e DIPOLE.

Os resultados obtidos mostram que, dentre esses quatro métodos, o DIPOLE é o que mais se distancia dos resultados experimentais, embora desvios consideráveis aconteçam com todos os outros métodos. Além disso, verificou-se que a descrição dos desvios dos átomos de carbono distanciam-se mais do experimental que os dos átomos de hidrogênio, como se pode ver nos gráficos 1 e 2

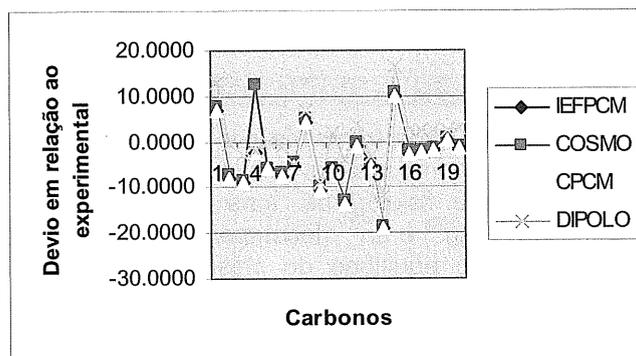


Figura 1 - Variação entre os valores experimentais e calculados. Solvente água.

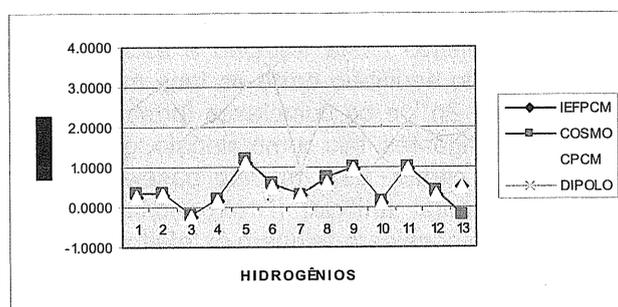


Figura 2 - Variação entre os valores experimentais e calculados. Solvente água.

Conclusões

A simulação dos efeitos de solvente nos cálculos teóricos das constantes de blindagem pode fornecer informações valiosas a respeito de como o solvente interage com os átomos em uma molécula. Nos resultados obtidos nesse trabalho, verificam-se algumas maneiras de simulação, aliadas a métodos ab initio de cálculo com respeito a moléculas orgânicas de produtos naturais.

Agradecimentos

FAPEAM, CNPq

¹ Helgaker, T.; Jaszunski, M.; Ruud, K. *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 293.

² Tomasi, J.; Menucci, B.; Cammi, R.; *J. Chemical Reviews* **2005**, *105*, 2999.

Estudo teórico para a classificação de moléculas antimalariais de sulfonamidas

Nélio Henrique Nicoleti (PG)^{1*}, Francisco Carlos Lavarda (PQ)¹.

¹Universidade Estadual Paulista – UNESP, POSMAT, Campus Bauru. E-mail: nelionic@fc.unesp.br

Palavras Chave: Modelagem Molecular, Estrutura Eletrônica.

Introdução

As sulfonamidas são antibióticos sintéticos, amplamente utilizadas no combate a doenças infecciosas. Um estudo realizado recentemente¹ apontou derivados desse grupo como prováveis fármacos inibidores do agente causador da malária.

Neste trabalho, através de métodos de estrutura eletrônica, foram analisadas moléculas da família das sulfonamidas² com potencial antimalarial. Os cálculos realizados permitiram obter um modelo matemático, para a classificação dessas moléculas quanto a essa atividade. As conclusões obtidas pela apreciação desses modelos possibilitam a elaboração de regras para a modelagem de novos derivados com maior probabilidade de apresentarem atividade antimalarial.

Resultados e Discussão

A correlação entre descritores provenientes dos cálculos da estrutura eletrônica e a atividade antimalarial, indicou regiões nas sulfonamidas de maior significância para o aumento da atividade antimalarial, Figura 1. A importância dessas regiões está relacionada com a contribuição para a energia eletrônica total (E_{ELET}), fornecida por cada diferente substituinte que venha a ser ligado nestes locais. Sendo que, quanto menos negativa (ou mais positiva) essa energia, mais ativa se torna a molécula.

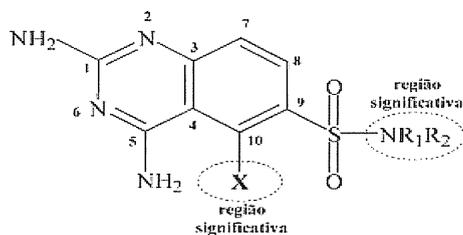


Figura 1. Estrutura básica das sulfonamidas. Em destaque as regiões significativas na determinação da atividade antimalarial.

Os estudos realizados nesse trabalho forneceram elementos que tornaram possível a elaboração de um modelo matemático (Equação 1), capaz de

classificar as moléculas de sulfonamidas quando a sua atividade antimalarial, para uma molécula apresentar uma alta probabilidade de ser ativa é preciso que a Equação 1 resulte em um valor maior ou igual a 0,174.

$$Z = 3,747 \cdot 10^4 (E_{ELET}) + 10,4701 \quad (\text{Equação 1}).$$

Através dos dados coletados e a análise da equação 1, podemos especular que novos compostos com alta atividade antimalarial deverão preferencialmente:

1. Apresentar no substituinte NR_1R_2 (Figura 1) cadeias com o menor número possível de átomos.
2. Possuir substituintes que apresentem átomos com poucos elétrons na camada de valência.
3. Caso os átomos a serem empregados em um determinado substituinte possuam o mesmo número de elétrons na camada de valência optar pelo de menor número atômico.

Conclusões

O modelo proposto neste trabalho é distinto, mas de fácil aplicação. Com base nessa regra é possível a separação das sulfonamidas, considerando a sua atividade. Estas regras possibilitam sintetizar derivados dessas moléculas de maneira a apresentarem uma maior probabilidade de possuírem elevada atividade antimalarial. Isto abre perspectivas para a pesquisa e desenvolvimento de novas moléculas proveniente dessa família, com a possibilidade de aplicação como fármaco antimalarial.

Agradecimentos

Agradecimentos ao Laboratório de Cristalografia, Estereodinâmica e Modelagem Molecular (UFSCar). Agradecimentos também ao Grupo de Sólidos Orgânicos e Novos Materiais (UNICAMP).

¹ Agrawal, V. K.; Srivastava, R. ; Khadikar, P. V. *Bio. Med. Chem.* **2001**, 9, 3287.

² Elslager, E. F.; Colbry, N. L.; Davoll, J.; Hutt, M. P.; Johnson, J. L. e Werbel, L. M. *J. Med. Chem.* **1984**, 27, 1740.

Correlação da estrutura eletrônica com a atividade antimalarial de derivados de anilinoquinolinas

Nélio Henrique Nicoletti¹ (PG)*, Francisco Carlos Lavarda¹ (PQ).

¹Universidade Estadual Paulista – UNESP, POSMAT, Campus Bauru. E-mail: lavarda@fc.unesp.br

Palavras Chave: Estrutura Eletrônica, Antimalarial, Anilinoquinolinas.

Introdução

Uma das doenças parasitárias de maior preocupação na atualidade é a malária. Considerada pela Organização Mundial da Saúde (OMS) endêmica em mais de 100 países, essa moléstia tornou-se resistente a grande parte dos medicamentos utilizados. Como tentativa de combater a malária, novos fármacos vem sendo elaborados. Entre as diferentes substâncias pesquisadas as anilinoquinolinas apresentam efetiva atividade antimalarial contra os diferentes protozoários parasitas causadores dessa enfermidade.

Neste trabalho foram realizados cálculos da estrutura eletrônica de 23 moléculas derivadas das anilinoquinolinas¹, Figura 1. Tendo como finalidade correlacionar a resposta biológica com descritores quânticos-moleculares, buscando uma regra que auxilie no planejamento de novos fármacos.

Resultados e Discussão

Os cálculos da estrutura eletrônica geraram 126 descritores quânticos, a maioria com a população eletrônica total (*PET*) e parcial (*PEP_H*) dos orbitais moleculares de fronteira. Ao correlacionar esses descritores com a atividade antimalarial, foi possível elaborar um modelo (Equação 1) que classifique as moléculas de maior e menor resposta biológica.

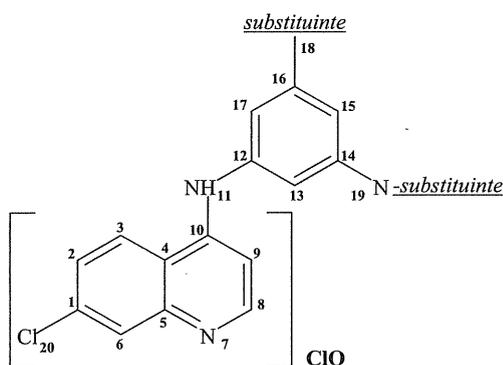


Figura 1. Representação da estrutura básica das anilinoquinolinas. A parte entre colchetes

representa a molécula de cloroquinolina e será representada pela sigla ClQ.

A Equação 1, apresentada a seguir, foi obtida através do método estatístico Análise Discriminante Linear (LDA), sendo um instrumentos valiosos para o desenvolvimento de novos fármacos, tendo em vista que fornecem indicações quantitativas para a classificação das moléculas quanto a atividade antimalarial apresentada pelas anilinoquinolinas estudadas.

$$Z = -8,328(PET(18)) + 7948,578(PEP_H(18)) - 2,324$$

A partir da análise do modelo, podemos especular que novos compostos com elevada probabilidade de apresentarem propriedades antimalariais deverão preferencialmente apresentar uma estrutura com substituintes (Figura 1) com maior afinidade eletrônica, de maneira a colaborar com a diminuição da *PET* (densidade eletrônica) no átomo da posição 18.

Conclusões

Os resultados desses estudos mostraram que os descritores de maior peso na classificação são: a população eletrônica total do átomo 18 (*PET(18)*) e a população eletrônica parcial desse mesmo átomo referente ao orbital molecular mais alto ocupado (*PEP_H(18)*), ou seja, a propriedade física referente à densidade de elétrons presente nesse sítio é um fator importante na determinação da atividade antimalarial dessas moléculas. Nos estudos de LDA, onde se empregam somente estes descritores (*PET(18)*, *PEP_H(18)*), nota-se um razoável sucesso de predições (82,6 %).

Agradecimentos

Agradecimentos ao Laboratório de Cristalografia, Estereodinâmica e Modelagem Molecular (UFSCar). Agradecimentos também ao Grupo de Sólidos Orgânicos e Novos Materiais (UNICAMP).

¹ Delarue, S.; Girault, S.; Maes, L.; Debreu-Fontaine, M. A.; Labacéd, M.; Sergheraert, P. C. *J. Med. Chem.* **2001**, 44, 2827.

A Monte Carlo study of the structure of stearic acid Langmuir films

André Farias de Moura (e-mail: andre@dq.ufscar.br)

Departamento de Química – UFSCar – Rodovia Washington Luiz km 235 – CP 676 – 13565-905 – São Carlos – SP
 Keywords: Monte Carlo methods, Langmuir films, stearic acid, surface pressure, surface area, relaxation.

Introduction

Molecular dynamics (MD) simulations were employed in recent years to study complex liquid system, including anionic micelles¹ and Langmuir films². Nonetheless, the relaxation timescales may be too large to be feasible to equilibrate such model systems, possibly leading to meta-stable states. Monte Carlo (MC) methods may overcome this difficulty due to their ability to sample regions in phase space that are not necessarily time contiguous.

To investigate this issue, a systematic study of stearic acid Langmuir films using both MD simulations and MC methods was started, aiming at the development of an efficient simulation protocol. The results of a MC simulation of this model system at a surface pressure of 20 mN/m (T=298 K) are reported below.

Results and Discussion

Stearic acid molecules were assembled in a two-dimensional hexagonal lattice compatible with the available experimental data. Two replica of this molecular film were placed on the top/bottom of a 60 Å-thick water slab, with the carboxylic headgroups facing the aqueous environment, while the space below/above the hydrophobic tails was left empty. The potential energy surface was described using the OPLS-AA parameters for the stearic acid molecules and the SPC water model. The surface area in the xy-plane was allowed to vary, including a surface area-surface pressure term into the Boltzmann factor used for the Metropolis sampling. This is necessary to fully characterize the ensemble employed, but it should be noted that the change in energy due to surface area amounts to only 0.1 kcal mol⁻¹ during a MC area movement, while the change in the intermolecular energy may reach several kcal mol⁻¹. To relax the structure, an annealing from 398 to 298 K was employed, decreasing the temperature at 10 K intervals and performing 5×10⁵ MC movements at each new temperature. The simulation at 298 K is still in progress and has reached nearly 3×10⁸ MC configurations at present. The major concern at this point is to make a picture as clear as possible of the efficiency with which the MC method can sample the phase space. For this purpose, the average surface area occupied by each stearic acid molecule and the average energy per molecule (Figure 1) were

monitored. The dashed vertical lines show four different regions along the trajectory: (i) the annealing

and the initial relaxation of repulsive contacts; (ii) the expansion of the films; (iii) and (iv), the possible equilibrium states of the system. The average area per molecule after 1.5×10⁸ configurations differs from the experimental value by less than 5%, whereas the area obtained from a 2.5 ns MD simulation differed by more than 10% (results not shown here). Further simulations will be necessary to confirm that these large scale fluctuations are representative.

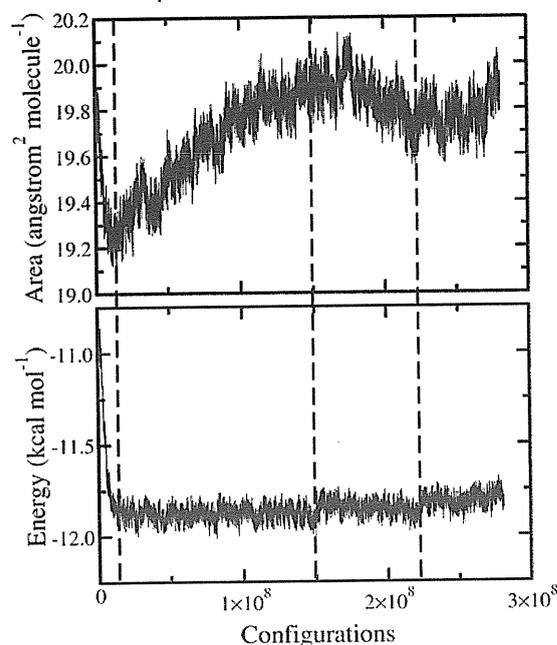


Figure 1. Area per molecule for stearic acid (upper panel) and the total energy of the system per molecule (lower panel).

Conclusions

The simulation of Langmuir films using realistic model systems may be tackled using MC methods. Nonetheless, several lengthy trajectories are necessary to characterize the equilibrium states, being necessary to take into account the effects of the starting configuration.

Acknowledgement

The author acknowledges FAPESP for the financial support.

¹ de Moura, A.F.; Freitas, L.C.G. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, *411*, 474.
² de Moura, A. F.; Trsic, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 2005.

Multidimensional Quantum Dynamics in Polyatomic Molecules

Roberto Marquardt *

Laboratoire de Chimie Quantique - UMR 7177 CNRS/ULP
Université Louis Pasteur - F-67000 Strasbourg

Molecular structure and dynamics are strongly related to molecular spectroscopy and chemical reaction kinetics and have become measurable in real time with the advent of femtosecond lasers [1]. While experimental techniques have improved considerably, the theoretical approach to the understanding of the underlying processes is hampered by the complexity of the quantum nature of molecular motion. In this paper, we shall focus on recent advances in the area of molecular quantum dynamics and give examples related to the representation of potential energy surfaces and the calculation of the quantum dynamics in polyatomic molecular systems in terms of the propagation of multidimensional wave packets.

One example is ammonia. Ammonia is a prototype molecule for large amplitude nuclear motion. Stereomutation in general and the inversion motion of ammonia in particular have been extensively studied for almost one century.

Studies of the explicit time-dependent multidimensional quantum wavepacket dynamics under laser excitation [2] allow to conclude that inversion in ammonia is governed by a multidimensional tunneling mechanism, even if the vibrational energy available after excitation largely exceeds the barrier for tunneling.

For these studies, the time dependent Schrödinger equation was solved by expansion of the multidimensional wavefunction in a large basis of spectroscopic states within the URIMIR program package [3].

MCTDH [4] is an alternative method for calculating both the time dependent and time independent quantum dynamics of ammonia. In the present paper we shall address some of the results from our previous work and report on ongoing calculations using a recently developed potential energy surfaces [5,6] and MCTDH.

In a second example, we address the ab initio calculation of potential energy surfaces (PES) relevant for molecular adsorption processes on

metal surfaces. In a recent work, new results were reported for the two perpendicular CO-substrate geometries in the absorption process $\text{CO}+\text{Cu}(100) = \text{CO}/\text{Cu}$ [7]. Here, we focus on the PES for the large amplitude lateral motion along the substrate and discuss results obtained from several cluster models as well as slab type calculations.

* (PQ) roberto.marquardt@chimie.u-strasbg.fr

- 1 J. Manz and L. Wöste, editors. Femtosecond Chemistry. Proc. Berlin Conf. Femtosecond Chemistry, Berlin, March 1993. Verlag Chemie, Weinheim, (1995).
- 2 R. Marquardt, M. Quack, I. Thanopoulos, and D. Luckhaus, *J. Chem. Phys.*, 118, 643-658 (2003).
- 3 M. Quack and E. Sutcliffe, *QCPE Bulletin*, 6, 98 (1986);
R. Marquardt, M. Quack, and J. Stohner, in preparation.
- 4 H.-D. Meyer, U. Manthe, and L. S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.*, 165, 73 (1990); M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, and H.-D. Meyer, *Phys. Rep.*, 324, 1 (2000).
- 5 R. Marquardt, K. Sagui, W. Klopper, and M. Quack, *J. Phys. Chem. B*, 109, 8439-8451 (2005).
- 6 R. Marquardt, K. Sagui, F. Mariotti, M. Quack, J. Zhen, W. Thiel, and D. Luckhaus, in preparation.
- 7 S. Hervé and R. Marquardt, *Mol. Phys.*, 103, 1075-1082 (2005).

BuildQSAR 2007 – A Computational Tool for QSAR Analysis

Anderson Coser Gaudio (PQ) - acgaudio@gmail.com

Physics Department, Federal University of Espírito Santo - Av. Fernando Ferrari, 514 - Goiabeiras 29075-910 Vitória, ES, Brazil.

Keywords: quantitative structure-activity relationships, qsar, software

Introduction

The first version of BuildQSAR¹ was released in year 2000. This is a software designed to help the QSAR (quantitative structure-activity relationships) practitioner on the task of building and analyzing quantitative models through statistical methods. Originally written in Delphi, it has been well accepted by the community. However, many problems have been detected over the years, mainly in its graphical interface. Another problem was the lack of chemometric analysis. Attempts to make the appropriate corrections have failed due to serious problems in the original code. Therefore, the only way to improve the software and prepare it to grow further in the upcoming versions was to rebuild it from scratch. BuildQSAR 2007 was written in Visual Studio 2005 environment², using full object-oriented programming language.

Results and Discussion

The main part of the program is the data set spreadsheet, in which the user can enter with one or more types of biological activity values (Y variable) and many physicochemical properties (X variables). The program has an interface for multiple single documents (MSDI), which means that one or more data sets can be handled at the same time, but in different sections (threads). The program has a data bank, which includes the values of many known substituent parameters. The common tasks that can be performed by the program are: (a) linear, quadratic and bilinear models; (b) graphics analysis; (c) correlation analysis and; (d) hypothesis testing. BuildQSAR can also: (e) build subsets of the data set that include groups of compounds chosen by the user; (f) create new variables, derived from the existing ones, and create many types of indicator variables; (g) build data sets directly from the data bank by selecting the substituents and the variables therein; (h) perform variable selection

by systematic search and genetic algorithm; (i) perform cross-validation; (j) eliminate outliers and analyze the resulting model; and others. The new features of BuildQSAR are: (k) principal

ID	Structure	Comment	log(1/IC50)	pMIC	MW	Log
1	C-01	H	-0,477	-0,176	268,314	3,32
2	C-02	3-CH3	-0,477	-0,176	268,314	2,87
3	C-03	4-F	-0,176	-0,796	328,367	2,87
4	C-04	3-Cl	-0,477	-1,699	252,315	4,58
5	C-05	4-Br	-1,699	-0,477	253,259	3,46
6	C-06	2-Br;4-F	-1,398	-0,477	277,15	3,46
7	C-07	2-CH3;4-Cl	-1,398	-0,176	238,288	3,76
8	C-08	2,4-I	-0,176	-0,477	340,075	3,33
9	C-09	2,4-(CH3)2	-0,176	-0,477	512,403	3,33
10	C-10	2-OCH3	-0,796	-0,796	586,533	3,33
11	C-11	4-OCH3	-1,699	-1,699	268,314	3,07
12	C-12	2-CH3;4-OCH3	-0,477	-1,398	268,314	3,92
13	C-13	2-Cl;4-OCH3	-0,477	-1,398	328,367	4,16
14	C-14	2,4-Cl	-0,176	-1,398	252,315	3,61

Activities = 2 Descriptors = 4 Compounds = 15

component analysis and partial least squares analysis. A user manual is also available in Portable Document Format (PDF). The program was coded in Visual Basic and runs in Win32/64 environments.

Figure 1. Graphical user interface of BuildQSAR.

Conclusion

BuildQSAR 2007 is available in two compilations: Light and Professional. The Light compilation is a freeware. It can handle datasets of limited number of biological activities, descriptors and compounds. The Professional compilation is a shareware and it can handle datasets of any size, being limited only by the computer memory.

¹ De Oliveira, D. B.; Gaudio, A. C. *Quant. Struct.-Act. Relat.* **2000**, 19, 599-601.

² Visual Studio, Professional edition, Version 8.0, Microsoft Co, 2005.

CONVERGÊNCIA DO MÉTODO GSA PARA PARÂMETROS q_A , q_V E q_T INDEPENDENTES.

Micael Dias de Andrade* ^{1,2} (PG), Kleber Carlos Mundim³ (PQ), Luiz Augusto Carvalho Malbouisson¹ (PQ).

micael@ufba.br

¹ Universidade Federal da Bahia, ² Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, ³ Universidade de Brasília.

Palavras Chave: Generalized Simulated Annealing, Mínimo Absoluto, Prova de Convergência

O problema de otimização global é um assunto de interesse corrente em uma variedade de campos, tais como a recuperação de informação degradada, o desenho de circuitos microprocessadores e análise conformacional de proteínas [1], dentre outros.

O método Monte Carlo (MC) foi um dos primeiros métodos estocásticos aplicados em problemas de Física. Este método foi proposto separada e independentemente por J. E. Mayer no estudo de líquidos¹, e por Metropolis e Ulam [2], que o apresentaram como uma ferramenta de propósitos gerais. Metropolis e colaboradores [3] propuseram uma versão mais eficiente deste algoritmo (método de Metropolis), para o cálculo de integrais multidimensionais.

Um procedimento estocástico de otimização global, chamado Simulated Annealing (SA), foi proposto por Kirkpatrick e colaboradores [4]. O algoritmo SA é também referido na literatura como SA clássico (CSA) e sua função de distribuição de visitação é uma função gaussiana, isto é, $g(\mathbf{x}) \propto e^{-x^2/T_1(t)} / T_1(t)$. Geman e Geman [1] mostram que a condição necessária e suficiente para que o algoritmo CSA finalize o processo no mínimo global, é que $T_1(t)$ diminua logarithmicamente com t , isto é, $T_1(t) = T_0 / \log(1+t)$.

Szu e Hartley propuseram uma modificação no algoritmo CSA que consiste na utilização de uma função de distribuição de visitação tipo Cauchy-

Lorentz, $g(\mathbf{x}) \propto T_2(t) / (T_2(t)^2 + \mathbf{x}^2)^{\frac{D+1}{2}}$, em lugar da função de distribuição de visitação gaussiana [5]. Esse outro algoritmo é referido na literatura como SA rápido (FSA). Na referência [5] mostra-se que, para uma função de distribuição de visitação tipo Cauchy-Lorentz, o processo finalizará em um mínimo global se $T_2(t)$ diminuir inversamente com t , isto é, $T_1(t) = T_0 / (1+t)$.

O método estocástico *Generalized SA* (GSA), proposto por Tsallis e Stariolo [6], generaliza as funções de distribuição de visitação, de probabilidade de aceitação e temperatura dos procedimentos CSA e FSA, contendo-as como casos particulares.

De forma similar à prova da convergência do CSA e FSA para o mínimo absoluto apresentada por Szu

e Hartley [5], na referência [6], é estabelecida a prova da convergência do algoritmo GSA para o mínimo absoluto.

Na forma original [6], o GSA foi definido com dois parâmetros independentes, q_a e q_v , usados na definição das funções probabilidade de aceitação, $A_{acc}(q_a)$, distribuição de visitação, g_{q_v} , e temperatura, T_{q_v} . Nas aplicações, todavia, outro parâmetro independente, q_T , foi introduzido no algoritmo em lugar de q_v , na definição da função temperatura, tornando-o mais eficiente e permitindo a convergência com menor número de ciclos. Contudo, a prova da convergência do algoritmo GSA para o mínimo absoluto, estabelecida na referência [6], abrange somente o caso de dois parâmetros independentes, q_a e q_v .

Neste trabalho, usando uma forma modificada da função de distribuição, g_{q_v, q_T} , na formulação do algoritmo,

$$g_{q_v, q_T}(\mathbf{x}) = \left(\frac{q_v - 1}{\pi} \right)^{D/2} \left[\Gamma \left(\frac{a}{q_v - 1} \right) / \Gamma \left(\frac{a}{q_v - 1} - \frac{D}{2} \right) \right] \times [T_{q_T}(t)]^{\frac{D}{2a - D(q_v - 1)q_T - 1}} \left\{ 1 + (q_v - 1)\mathbf{x}^2 / [T_{q_T}(t)]^{\frac{2}{2a - D(q_v - 1)q_T - 1}} \right\}^{\frac{a}{q_v - 1}}$$

$$\text{com } a = 1 + \frac{D+1}{4}(q_v + q_T - 2),$$

é apresentada uma prova da convergência do método GSA para o mínimo absoluto, definido com os três parâmetros independentes, q_a , q_v e q_T .

¹ (a) Geman, S.; Geman, D. *IEEE Trans. Pattern Anal. Machine Intell. PAMI-6*. **1984**, 6, 721; (b) Kirkpatrick, S. *J. Stat. Phys.* **1984**, 34 (5-6), 975; (c) Moret, M. A.; Pascutti, P. G.; Bisch, P. M.; Mundim, K. C. *J. Comp. Chem.* **1998**, 19 (6), 647; (d) Moret, M. A.; Bisch, P. M.; Mundim, K. C.; Pascutti, P. G. *Biophys. Journal.* **2002**, 82 (3), 1123.

² Metropolis, N.; Ulam, S. *J. American Stat. Association.* **1949**, 44 (247), 335.

³ Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21(6), 1087.

⁴ Kirkpatrick, S.; Gelatt Jr., C. D.; Vecchi, M. P. *Science.* **1983**, 220 (8), 671.

⁵ Szu, H.; Hartley, R. *Physics Letters A.* **1987**, 122 (3-4), 157.

⁶ Tsallis, C.; Stariolo, D. A. *Physica A.* **1996**, 233, 395.

¹ Conforme citação de Metropolis e colaboradores na referência [14].

ESTUDO TEÓRICO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS EM RELAÇÃO À TOXICIDADE AQUÁTICA POR MEIO DE MECÂNICA QUÂNTICA E QUIMIOMETRIA.

Aline Thaís Bruni*¹ (PQ), Fernanda Ferraz² (IC), Ana Luiza Bonvino Saraiva² (IC).

*atbruni@gmail.com

¹Centro Universitário de Rio Preto (UNIRP). Rua Yvette Gabriel Atique, 45. Boa Vista São. José do Rio Preto, SP.

²Departamento de Química e Ciências Ambientais, IBILCE-UNESP. Rua Cristóvão Colombo, 2265. Jardim Nazareth. São José do Rio Preto, SP.

Palavras Chave: aromáticos, QSPR, CONAMA357/05

Introdução

Neste trabalho estão sob investigação compostos aromáticos que possuem atividade tóxica em ambientes aquáticos e, portanto, possuem controle em relação ao lançamento nos recursos hídricos. A legislação brasileira tem como diretrizes para tais recursos a Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei nº 9.433 de 1997) e o estabelecimento da Resolução CONAMA nº 357 de 2005. Neste estudo serão avaliadas 23 substâncias comumente presentes em diversos processos da atividade industrial brasileira, das quais 14 delas estão apresentadas na Tabela 1. Os dados toxicológicos são fornecidos em função de organismos representativos do meio ambiente aquático (*algae*, *Daphnia* e *fish*) e foram retirados da literatura¹. No entanto, apenas a toxicidade relacionada a *Fish* está apresentada na Tabela 1. O objetivo é criar um modelo para a previsão de novos compostos que, apesar estarem na legislação internacional, não constam da legislação brasileira. Também se pretendem comparar as características pertinentes aos valores máximos presentes na Resolução CONAMA 357/05. Para o estudo teórico, todos os compostos foram otimizados pelo semi-empírico AM1 (Gaussian 98-CENAPAD-SP). Em seguida, foi utilizado o método ab-initio HF/6-31G** (Spartan) para o cálculo das propriedades referentes a cada composto. A análise quimiométrica utilizou os programas Matlab e Pirouette.

Resultados e Discussão

Diversos descritores teóricos foram calculados: valor da entalpia, dipolo, log_P, cargas parciais de Mülliken e eletrostáticas, energias de HOMO e LUMO, volume, área, ovalidade, entre outros. A PCA (*Principal Componente Analysis*) foi conduzida sobre os dados e a classificação resultante para o organismo *fish* está apresentada na Tabela 1 e foi comparada com a obtida na literatura¹. As classificações para os outros organismos apresentaram resultados similares.

Tabela 1. Sistema de Estudo

Estruturas	Log 1/C mmol L ⁻¹ (fish)	PCA	PCA *
Benzeno	1.194	1	1
Benzo[a]antraceno	3.57	3	3
Benzo[a]pireno	3.84	3	3
Benzo[b]fluoranteno	3.96	3	3
2,3-Dicloronitrobenzeno	1.681	2	2
2,4-Diclorofenol	1.513	1	2
Etilbenzeno	0.88	1	1
Fluoranteno	3.005	2	3
Hexaclorobenzeno	3.455	3	3
Hexacloroetano	2.347	2	3
Parathion	2.288	2	3
Pentaclorofenol	3.425	3	3
2,4,5-T	1.453	2	2
1,2,4-Triclorobenzeno	3.414	3	2

* Classificação apresentada na literatura.¹

Conclusões

Observa-se que há ligeira diferença entre os valores obtidos pelos descritores teóricos daqueles apresentados pela literatura. Os loadings mostraram que para as classes 1 e 3 propriedades eletrostáticas são importantes enquanto para a classe 2 também as estruturais apresentam influência. Um modelo PLS está sob investigação.

Agradecimentos

Ao CENAPAD-SP e ao Prof. Dr. Vitor Barbanti Pereira Leite pelos equipamentos e programas utilizados nos cálculos.

¹ Vighi, M.; Gramatica, P.; Consolaro, F. e Todeschini, R.. *Toxicol. & Environm. Safety* **2001**, 49, 206.

Estudo teórico de compostos aromáticos em relação à toxicidade aquática por meio de mecânica quântica e quimiometria.

Aline Thaís Bruni^{*1} (PQ), Fernanda Ferraz² (IC), Ana Luiza Bonvino Saraiva² (IC).

*atbruni@gmail.com

¹Centro Universitário de Rio Preto (UNIRP). Rua Yvette Gabriel Atique, 45. Boa Vista São. José do Rio Preto, SP.

²Departamento de Química e Ciências Ambientais, IBILCE-UNESP. Rua Cristóvão Colombo, 2265. Jardim Nazareth. São José do Rio Preto, SP.

Palavras Chave: aromáticos, QSPR, CONAMA357/05

Introdução

Neste trabalho estão sob investigação compostos aromáticos que possuem atividade tóxica em ambientes aquáticos e, portanto, possuem controle em relação ao lançamento nos recursos hídricos. A legislação brasileira tem como diretrizes para tais recursos a Política Nacional de Recursos Hídricos (Lei nº 9.433 de 1997) e o estabelecimento da Resolução CONAMA nº 357 de 2005. Neste estudo serão avaliadas 23 substâncias comumente presentes em diversos processos da atividade industrial brasileira, das quais 14 delas estão apresentadas na Tabela 1. Os dados toxicológicos são fornecidos em função de organismos representativos do meio ambiente aquático (*algae*, *Daphnia* e *fish*) e foram retirados da literatura¹. No entanto, apenas a toxicidade relacionada a *Fish* está apresentada na Tabela 1. O objetivo é criar um modelo para a previsão de novos compostos que, apesar estarem na legislação internacional, não constam da legislação brasileira. Também se pretendem comparar as características pertinentes aos valores máximos presentes na Resolução CONAMA 357/05. Para o estudo teórico, todos os compostos foram otimizados pelo semi-empírico AM1 (Gaussian 98-CENAPAD-SP). Em seguida, foi utilizado o método ab-initio HF/6-31G** (Spartan) para o cálculo das propriedades referentes a cada composto. A análise quimiométrica utilizou os programas Matlab e Pirouette.

Resultados e Discussão

Diversos descritores teóricos foram calculados: valor da entalpia, dipolo, log_P, cargas parciais de Mülliken e eletrostáticas, energias de HOMO e LUMO, volume, área, ovalidade, entre outros. A PCA (*Principal Component Analysis*) foi conduzida sobre os dados e a classificação resultante para o organismo *fish* está apresentada na Tabela 1 e foi comparada com a obtida na literatura¹. As classificações para os outros organismos apresentaram resultados similares.

Estruturas	Log 1/C mmol L ⁻¹ (fish)	PCA	PCA *
Benzeno	1.194	1	1
Benzo[a]antraceno	3.57	3	3
Benzo[a]pireno	3.84	3	3
Benzo[b]fluoranteno	3.96	3	3
2,3-Dicloronitrobenzeno	1.681	2	2
2,4-Diclorofenol	1.513	1	2
Etilbenzeno	0.88	1	1
Fluoranteno	3.005	2	3
Hexaclorobenzeno	3.455	3	3
Hexacloroetano	2.347	2	3
Parathion	2.288	2	3
Pentaclorofenol	3.425	3	3
2,4,5-T	1.453	2	2
1,2,4-Triclorobenzeno	3.414	3	2

* Classificação apresentada na literatura.¹

Conclusões

Observa-se que há ligeira diferença entre os valores obtidos pelos descritores teóricos daqueles apresentados pela literatura. Os loadings mostraram que para as classes 1 e 3 propriedades eletrostáticas são importantes enquanto para a classe 2 também as estruturais apresentam influência. Um modelo PLS está sob investigação.

Agradecimentos

Ao CENAPAD-SP e ao Prof. Dr. Vitor Barbanti Pereira Leite pelos equipamentos e programas utilizados nos cálculos.

¹ Vighi, M.; Gramatica, P.; Consolaro, F. e Todeschini, R.. *Toxicol. & Environm. Safety* **2001**, *49*, 206.

Tabela 1. Sistema de Estudo

The use of density functional theory and statistical methods in metabolites cannabinoids

Tânia B. e Silva ^{1,2}; Mariano A. Pereira ²; Valéria S. Malta ²; Carlton A. Taft ³; Miguel A. San-Miguel ⁴

(1) Universidade Estadual de Santa Cruz/UESC, Campus Soane Nazaré de Andrade, Rodovia Ilhéus-Itabuna, km 16, Ilhéus/BA, Brasil. taniauesc@hotmail.com / (2) Universidade Federal de Alagoas/UFAL, Campus A.C. Simões, BR 104 - Norte, Km 97, Tabuleiro dos Martins, Maceió/AL, Brasil. map@qui.ufal.br (3) Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) Rua Dr. Xavier Sigaud, 150, Urca, Rio de Janeiro/RJ, Brasil. (4) Universidad de Sevilla, Facultad de Química. Departamento de Química Física. Campus Reina Mercedes, 41012, Sevilla, Spain.

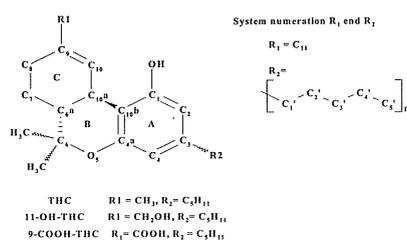
Computational studies have been carried out in order to better understand the relationship between the chemical structure and the biological activity of cannabinoid compounds. Some of the cannabinoids have shown anti-hemetic, anti-cancer, anti-tumoral, anti-inflammatory, anti-oxidant, anaesthetic and analgesic effects [1]. The structure variations of these metabolites occur at the side chain connected to ring A in groups R_2 and R_1 for C_{11} in ring C (Figure 1). R_1 is hydroxylated in the active metabolite 11-hydroxy- Δ^9 -tetrahydrocannabinol (11-OH-THC), and oxidized in the inactive 11-nor- Δ^9 -carboxy- Δ^9 -tetrahydrocannabinol (9-COOH-THC) (Figure 1)[2]. Different molecular properties for a set of 30 cannabinoid metabolite derivatives have been determined from density functional theory calculations (table 1). The use of Chemometrics methods including Principal Component Analysis (PCA), Hierarchical

Cluster Analysis (HCA) and Nonhierarchical Cluster Analysis (K-means), Nearest Neighbor (KNN) and Artificial Neural Networks (ANN) have allowed to classify the compounds into psychoactive, moderately psychoactive and psychoinactive groups in good agreement with the experimental evidences for the derivatives already characterized[3].

Table 1. Descriptors calculated [2,3]

E (HOMO) H	Energy of the highest occupied molecular orbital.
E (HOMO-1) H-1	Energy of the next lowest occupied molecular orbital.
E LUMO L	Energy of the lowest unoccupied molecular orbital.
(LUMO+1) L+1	Energy of the next lowest unoccupied molecular orbital.
η	Hardness, index of the molecular chemical reactivity, $= \frac{1}{2} (E(LUMO)-E(HOMO))$
Log P	n-octanol/water partition coefficient
Pol	Polarizability
E. H.	Hydration Energy
V	Molecular Volume
M	Molecular weight
	Dipole moment
A	Surface Area
R	Molar Refractivity
T1	Dihedral Angle (C1-C10b-C10a-C10)
T2	Dihedral Angle (H-O-C1-C2)
T3	Dihedral Angle (O-C1-C2-C3)
T4	Dihedral Angle (C1-C2-C3-C1)

Figure 1. General structure and numbering used in the cannabinoids.



References

- [1] Tanda, G.; Goldberg, S. R. (2003) Cannabinoids: reward, dependence, and underlying neurochemical mechanisms-a review of recent preclinical data *Psychopharmacology (Berl)*, 24 - 30.
 [2] Honório, K. M.; Da Silva, A. B. F. (2005) A study on the influence of molecular properties in the psychoactivity of cannabinoid compounds. *Journal Modelling Molecular*, 11(3): 200-209. And references cited.
 [3] Silva T. B.; Pereira M. A.; Malta V. S.; Bento E. S.; San-Miguel M. A.; Zioli R. L.; Martins J. B. L.; Sih A.; Taft C. A. (2007) A chemometrics study of cannabinoid metabolites from density functional theory calculations. Submitted article

Estudo teórico e simulação numérica do uso de pulsos curtos de laser aplicados ao aumento da probabilidade de reações químicas.

Freddy F. Guimarães^{1,2,*} (PQ), Yasen Velkov² (PG), Viviane C. Felicíssimo² (PQ), Katia J. de Almeida² (PG), Faris Gel'mukhanov² (PQ) e Hans Ågren² (PQ)
 freddy@ufmg.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antonio Carlos, 6627, CEP-31270-901, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil.

² School of Biotechnology, Royal Institute of Technology, S-106 91 Stockholm, Sweden.

Palavras Chave: Controle Quântico de reações químicas, fenômenos físicos ultra rápidos e Dinâmica quântica.

Introdução

O uso da luz monocromática na síntese de produtos químicos é um desafio que vem aguçando a curiosidade da comunidade científica moderna desde a descoberta dos lasers na década de 60. A interação de feixes ultracurtos de laser com a matéria proporciona a criação de pacotes de onda, que são superposições coerentes de estados quânticos¹. Devido ao pacote de onda ser coerente, ele apresenta fenômenos de interferência que, em princípio, podem ser utilizados para suprimir ou maximizar a obtenção de um ou mais produtos de uma reação química². Este trabalho apresenta resultados de estudos teóricos que evidenciam a viabilidade do uso de lasers de curta duração, no aumento do rendimento de reações químicas. Os resultados teóricos são baseados na teoria quântica dependente do tempo. O conceito de pacotes de onda é usado para descrever a interação do sistema molecular com pulsos de radiação eletromagnética monocromática e coerente, assim como, o processo de espalhamento atômico/molecular. As simulações numéricas são feitas com o programa eSPec³ que está sendo desenvolvido no nosso grupo de pesquisa.

Resultados e Discussão

O sistema químico protótipo escolhido para os estudos teóricos é a ativação do metano:



o qual tem uma grande importância econômica do ponto de vista de geração de energia. As simulações numéricas do espalhamento de Hidrogênio pelo metano mostram que a excitação de estados vibracionais v é mais efetiva na formação do produto H_2 que o aumento da energia de colisão entre as partículas (ver Fig. 1). Esse resultado está de acordo com resultados experimentais^{4,5} obtidos para outros sistemas químicos.

A comparação dos produtos das reações considerando ou não a inclusão da interação com pulsos de laser mostra que há a formação H_2 em níveis vibracionais v' com diferentes proporções. Para colisões considerando a ligação C-H no nível vibracional fundamental ($v=0$, tem-se apenas a formação de H_2 em $v'=0$). Já os produtos de espalhamento partindo de C-H em $v=1$ ($v=0$) mostram a formação de H_2 na proporção de 2:1 respectivamente nas frequências vibracionais 0 e 1.

As simulações numéricas mostram que a formação de uma superposição coerente, marcada por φ^{WP} na Fig. 1, leva a um aumento extra da probabilidade de reação. O pacote de

onda φ^{WP} formado tem a composição de 82% do nível $v=0$ e 18% de $v=1$. A linha com triângulos mostra a diferença de probabilidade de reação entre o pacote de onda e uma superposição de estados quânticos incoerente.

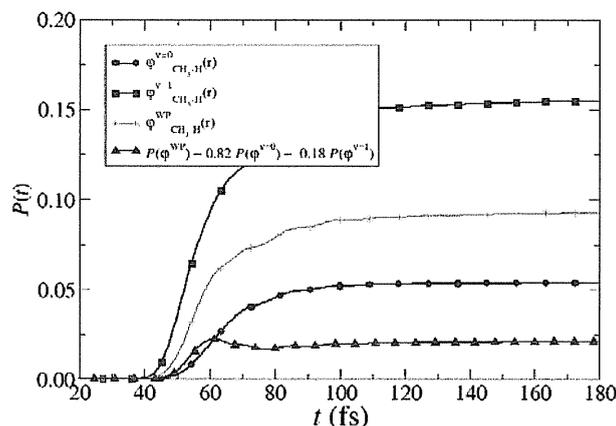


Figura 1. Probabilidade de reação $P(t)$ dependente do tempo partindo de diferentes níveis vibracionais da ligação C-H.

Conclusões

Pulsos de laser podem ser usados para aumentar a probabilidade de reação. A formação de uma superposição coerente pela interação com o laser leva a um aumento extra da probabilidade de reação. Os resultados teóricos obtidos são encorajadores e fornecem subsídios para estudos futuros tanto teóricos quanto experimentais.

Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido com o apoio do CNPq STINT e Carl Tryggers Stiftelse foundation.

¹ F. F. Guimarães, F. Gel'mukhanov, A. Cesar e H. Ågren, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 405, 398.

² C. Daniel, J. Full, L. Gonzalez, C. Lupulescu, J. Manz, A. Merli, S. Vajda e I. Woste, *Science* **2003**, 299, 536; H. Rabitz, *Science* **2003**, 299, 525.

³ F.F. Guimarães, V.C. Felicíssimo, V. Kimberg, A. Cesar, F. Gel'mukhanov eSPec wave packet propagation program, Universidade Federal de Minas Gerais – Brazil and Royal Institute of Technology – Sweden, **2004**.

⁴ W. A. Chupka, J. Berkowitz e M. E. Russell *Sixth International Conference on the Physics of Electronic & Atomic Collisions*, Cambridge, MA, **1969**.

⁵ J. G. Pruett, F. R. Grabiner e P. R. Brooks, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 1173.

Molecular Dynamics study of the Benzocaine in water

Ricardo Gobato (PG)^{1*}, André T. Ota (PQ)¹, Pedro G. Pascutti (PQ)², Rafael C. Bernardi (PG)²

¹ Departamento de Física – Universidade Estadual de Londrina, Brazil

² Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brazil

*ricardogobato@hotmail.com

Key-words: Hydrophobicity, Local Anesthetics, Molecular Modeling, Molecular Dynamics.

Introdução

The mechanism of how the local anesthetics (LA) penetrates in cellular membrane is not well known. Generally, the theories affirm that the ionic type "opens" the membrane and the neutral one penetrates to cellular interior. But, in physiological media, the benzocaine (BZC), generic name of ethyl 4-aminobenzoate, has only one chemical type, a neutral one. But it has the same activity of others LAs. Clearly, this fact is in contradiction with generally accept theory. To answer to the question: why it acts in the same way that the another LAs, we do molecular dynamics (MD) calculations in water environment. We do $g(r)$ function analysis (radial distribution function) that shows us that BZC presents a remarkable hydrophobicity that is very close to the values of the others caines that we studied. More high the function $g(r)$, more hydrophilic is the molecule, otherwise it is hydrophobic. The force of interaction with the molecules is the negative inverse of $g(r)$ function. The BZC structure presents a possibility of cluster formation. We analyzed BZC clusters with two, four and eight BZCs molecules in water environment. The data results were analyzed with $g(r)$ function again, and now, more BZC molecules, less hydrophobic are the BZC molecules.

Materials and Methods

The initial structure and charges of BZC were obtained after ab-initio calculation using Onsager Reaction Field for to avoid solvent effects. The method used were DFT/B3LYP with the basis set 6-31G** and with ChelpG method to charge calculations. The data so obtained were used for to create a specific force field to BZC to use in Gromacs Program. To study a single molecule, we put it in a cubic box containing 3822 water molecules, and we choose the NPT ensemble with pressure of 1 bar and temperature of 300K. The water model were the SPC-216 with periodic conditions to avoid surface problems. After 0.5 ns of optimization, we done MD calculations of 20.0 ns. The Coulomb interactions were limited at 1.4 nm and the Van der Waals interactions at 1.2 nm with Ewald sum. We put two molecules inside this water box after done a

rotation and a translation with BZC molecules. These two operations generate a pair of BZC with amino

group in front of ethyl group. With this criteria, we construct the others clusters, with no water inside them.

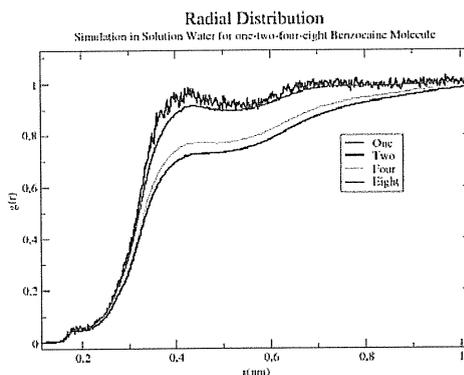


Figure 1. Graph for Analysis $g(r)$ in the clusters.

Conclusions

The $g(r)$ analysis indicates that BZC are hydrophobic, but more molecules of it, less hydrophobic they are. Or, in other words, BZC molecule acts in clusters, and in this case, their activity is more intensive than single molecule activity. Other result of this analysis is that there is a number limit to form BZC clusters. We interpret this result as the greater is the cluster more easily is to water molecule penetrates inside it, because the space between the BZC molecules is more and more great.

Acknowledgements

The authors are grateful for the support from CAPES and UFRJ.

¹ Bernardi, R. C.; Gomes, D. E. B.; Pascutti, P. G.; Ito A. S.; Ota, A. T. *Int. J. Quan Chem.* **2006**, *106*, 1277.

² Bernardi, R. C.; Gomes, D. E. B.; Pascutti, P. G.; Ito A. S.; Taft, C. A.; Ota, A. T.; *Int. J. Quan Chem.* **2007**, *107*, 1672.

³ Bernardi, R. C.; Gomes, D. E. B.; Pascutti, P. G.; Ito A. S.; Ota, A. T.; *Mol. Sim [in press]*

⁴ Tielenan, D. P.; Berendesen, H. J. C.; *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 4871.

⁵ Fraceto, L. F.; Spisni, A.; Schreier, de Paula, E.; *Bioph. Chem.* **2005**, *115*, 11.

A Theoretical Study on the Nature of the Active Site in bis(imino)Pyridil Iron Polymerization Catalysts.

Jorge Martinez^{1*}, Victor Cruz^{2*}, Javier Martinez-Salazar³, Javier Ramos⁴, Soledad Gutiérrez-Oliva⁵ and Alejandro Toro-Labbé^{6*}

¹(PG), ^{5,6}(PQ) QTC, Departamento de Química Física, Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Avenida Vicuña Mackenna 4860, Casilla 306, Correo 22, Santiago, Chile.

²⁻⁴(PQ) GEMPPO, Departamento de Física Macromolecular, Instituto de Estructura de la Materia, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Serrano 113-bis. 28006-Madrid, España.

¹ jmartiar@uc.cl ² victor.cruz@iem.cfmac.csic.es ⁶ atola@uc.cl

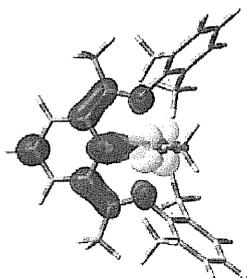
Polymerization, Catalysts, Conceptual DFT, Dual Descriptor.

Introdução

The dual descriptor $\Delta f(\mathbf{r})$ ^{1,2} of chemical reactivity and selectivity is used in order to shed light on the active species which begins the polymerization process through olefin coordination. Motivated by two experimental studies that show controversy on the nature ferrous or ferric of the active site in bis(imino)pyridyl iron, in the present work, it is shown that the dual descriptor allows one to identify the active species. Our results support the idea about the alternative nature of the active species for these catalysts, although an specific active species is suggested here.

Results and Discussions

Figure 1. d⁶-high-spin Fe⁺².catalyst system. A 3-D map of $\Delta f(\mathbf{r})$ is shown.



Red color indicates that nucleophilic attacks are favorable and yellow color indicates that electrophilic attacks are favorable. The region around the iron atom for d⁶-high-spin Fe⁺² shows a yellow color indicating that this species does not show catalytic capability, however, experimental results indicates the contrary situation³.

On the other hand, the d⁵-high-spin Fe⁺³ species does show a region in red color around the iron metal thus favoring nucleophilic attacks on the iron metal which is supported by experimental results⁴. In order to reach more realistic results,

the same reactivity was explored after taking into account the cocatalyst. Models for MAO were including in theoretical calculations.

Conclusions

Dual descriptor $\Delta f(\mathbf{r})$, excluding co-catalysts, indicates that the intrinsic reactivity of d⁵-high-spin Fe⁺³ favours any nucleophilic attack over iron atom thus allowing a favourable coordination of an olefin molecule; whereas the intrinsic reactivity of d⁶-high-spin Fe⁺² does not show a catalytic behavior because $\Delta f(\mathbf{r})$ indicates that any nucleophilic attack over iron is not favorable.

New theoretical calculations by taking into account the co-catalysts MAO change the former theoretical results in such a way that d⁵-high-spin Fe⁺³ and d⁶-high-spin Fe⁺² show favourable catalytic behaviors according to those values given by $\Delta f(\mathbf{r})$ which is supported by the experimental results mentioned above. Then $\Delta f(\mathbf{r})$ distinguishes how the active sites into a catalyst can be modified when a cocatalyst is considered explicitly in theoretical calculations.

Acknowledgments

The authors wish to thank financial support from project FONDECYT No. 1060590 and project FONDAP No. 11980002 (CIMAT: Centro para la Investigación Interdisciplinaria Avanzada en Ciencias de los Materiales), Chile and Ministerio de Educación y Ciencia, Grant No. MAT2006-0400, the Comunidad de Madrid, and Repsol-YPF for useful discussions about structure and experimental information, Spain.

¹ Morell, Christophe; Grand, André and Toro-Labbé, Alejandro, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *425*, 342.

² Morell, Christophe; Grand, André and Toro-Labbé, Alejandro, *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 205.

³ Bryliakov, Konstantin. P.; Semikolenova, Nina V.; Zudin, Vladimir N.; Zakharov, Vladimir A. and Talsi, Evgenii P., *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 45.

⁴ Britovsek, J. P. George; Clentsmith, Guy K. B.; Gibson, Cernon C.; Goodgame, David M. L.; McTavish, Stuart J. and Pankhurst, Quentin A. *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 207.

Sistema artificial inteligente para análise de reações metabólicas

Geison Voga Pereira ^{1*} (PG), Jadson Cláudio Belchior ¹ (PQ)

gpvoga@gmail.com.

¹Departamento de Química-ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Pampulha, 31.270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.
Palavras Chave: regras heurísticas, metabolismo

Introdução

A simulação computacional de sistemas biológicos exige a aplicação de conceitos tais como a vida artificial, que propõe a construção de sistemas inteligentes capazes de simular estruturas complexas providas de propriedades dinâmicas e formadas por diversos componentes autônomos. Este estudo tem como objetivo propor um sistema especialista baseado em regras heurísticas e lógica fuzzy para mapear rotas metabólicas, relacionadas principalmente ao processo de respiração celular, no interior das mitocôndrias. O desenvolvimento teórico do sistema especialista é apresentado a seguir juntamente com os resultados preliminares.

Resultados e Discussão

A base de conhecimento do sistema especialista proposto (Fig 1) é formada por uma série de grafos [1] que descrevem moléculas, estes são construídos a partir de um conjunto de regras heurísticas que definem os tipos de ligação entre os átomos [2]. O processo de inferência de mecanismos de reações metabólicas é realizado por uma rede semântica, que utiliza regras heurísticas para descrever diversos mecanismos de reação (por exemplo, S_N1 e S_N2), algumas rotas metabólicas (reagentes e produtos) e as moléculas representadas por grafos [2].

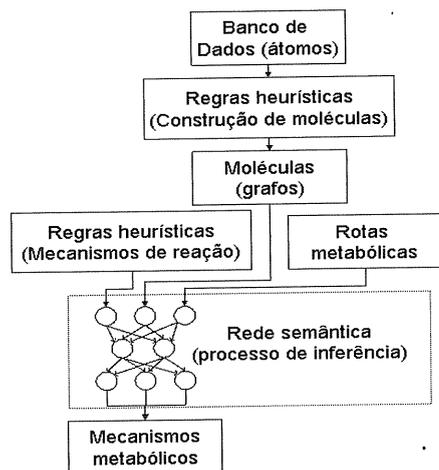


Figura X. Esquema geral do sistema especialista implementado.

As regras heurísticas que descrevem os mecanismos de reação e avaliam os grafos (moléculas) proporcionam ao sistema especialista propriedades cognitivas semelhantes a um químico,

tais como, identificar funções químicas e propor mecanismos de reação.

Para ilustrar o processo de representação de estruturas químicas, a molécula do ácido cítrico, presente no processo de respiração celular (Fig 2) é representada por um conjunto de fatos [2], formada pelos átomos envolvidos na ligação com os respectivos índices numéricos e o tipo de ligação envolvida, como por exemplo:

Ligação(C4, O2, simples).

Ligação(C4, O3, dupla).

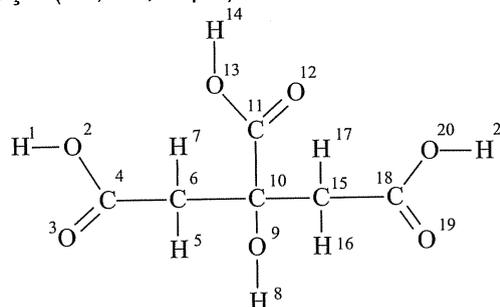


Figura X. Molécula de ácido cítrico com os átomos numerados.

A organização das regras heurísticas em árvores de busca possibilita ao sistema a compreensão e definição de possíveis isômeros funcionais ou constitucionais, como, por exemplo, o ácido ascórbico isômero constitucional do ácido cítrico.

Conclusões

Os testes preliminares demonstram a aplicabilidade do sistema especialista na compreensão de estruturas químicas extensas indicando inclusive a existência de isômeros funcionais e constitucionais. A estrutura de grafos possibilita a implementação de regras heurísticas baseadas no formalismo da matemática lógica [1, 2], permitindo a transcrição do conhecimento químico para uma forma computacional que pode ser executada em toda a extensão das estruturas metabólicas presentes na base de conhecimento.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências CNPq, Fapemig e Capes pelo financiamento.

[1] ¹ E.A. Bender, Mathematics Methods of Artificial Intelligence; E. E. Comp. So. Press.: Washington, 2000.

[2] ² G. P. Voga; J. C. Belchior; Thermochem. Acta; 452: 140-148; 2007.

Energia e Propriedades a um-elétron no Estado Fundamental usando o Método MRHFCI.

Antonio Moreira de Cerqueira Sobrinho¹ (PQ) *, Marco Antonio Chaer Nascimento² (PQ), Micael Dias de Andrade^{1,3} (PG), Luiz Augusto Carvalho Malbouisson¹ (PQ).
moreira@ufba.br

¹ Instituto de Física da UFBA, ² Instituto de Química da UFRJ, ³ Centro de Formação de Professores da UFRB

PALAVRAS-CHAVES: Múltiplas soluções Hartree-Fock, CI Multi-Referência, Propriedades a um Elétron

Métodos de interação de configurações (CI) multi-referência têm sido desenvolvidos e usados em anos recentes no cálculo de propriedades. Variáveis dinâmicas não-variacionais não exibem o comportamento monotônico decrescente da energia com a ampliação do domínio de busca dos extremos do funcional energia, ao contrário, apresentam um comportamento irregular. Isso introduz dificuldades na determinação de propriedades não-variacionais no âmbito de métodos aproximativos variacionais.

Em trabalho anterior [1] estudou-se o momento de dipolo elétrico permanente de alguns sistemas AH e H₂O com a base STO-6G padrão (bm) e LiH na base double-zeta (dz), usando um novo método de interação de configurações (CI) multi-referência, baseado em múltiplas referências Hartree-Fock (MRHFCI). Determinou-se em todos os casos, com um reduzido número de configurações na base CI, o dipolo elétrico próximo do resultado experimental.

No método MRHFCI em lugar de uma única referência, o estado fundamental HF, são utilizados diversos extremos HF (múltiplas soluções HF) como referências para expandir as funções de estado. Assim, para cada sistema estudado, são geradas diversas soluções HF com as adequadas características de simetria de ponto e spin do estado de interesse. Com a ω ésima solução HF e seus respectivos orbitais virtuais, pode-se construir o conjunto de todas as configurações da ω ésima solução HF com as características de simetria de ponto e spin do estado de interesse, isto é, uma base, \mathbf{B}^ω , do espaço CI completo do sistema molecular. A reunião das bases \mathbf{B}^ω é um sistema de geradores, G, do espaço CI completo. Embora as bases \mathbf{B}^ω gerem o mesmo espaço CI completo, as correspondentes configurações destas bases têm distintos conteúdos de informação quânto-mecânica. Este último aspecto é o que fundamenta e sugere o uso de bases 'misturadas' na formulação do problema CI, isto é, bases multi-referência HF (MRHF) formadas a partir de G, que

incluem configurações oriundas de diferentes soluções HF.

As funções de estado MRHFCI são então escritas como,

$$|\Psi_{MRHF}\rangle = \sum_0 C_0^* |0^*\rangle + \sum_S C_S^* |S^*\rangle + \sum_D C_D^* |D^*\rangle + \dots$$

onde o símbolo "•" indica a multiplicidade de referências na formação da base MRHF. A equação de condição necessária para a determinação dos extremos em um problema CI não-ortogonal qualquer é uma equação de autovalor generalizada. Para o problema MRHFCI, no subdomínio definido pela expressão acima da função de estado MRHFCI, a equação de condição necessária é escrita como,

$$\mathbf{H}^* \mathbf{C}^* = \lambda \mathbf{S}^* \mathbf{C}^*$$

onde o menor dos autovalores λ é a energia eletrônica do estado fundamental e o correspondente autovetor \mathbf{C}^* representa o estado fundamental $|\Psi_{MRHF}\rangle$ na base MRHF. \mathbf{H}^* é a representação matricial na base MRHF de H, o hamiltoniano sem spin do sistema molecular na aproximação de Born-Oppenheimer e \mathbf{S}^* , é a matriz de superposição da base MRHF. Uma grandeza qualquer W do sistema é então calculada com a expressão,

$$\langle W \rangle = \langle \Psi_{MRHF} | W | \Psi_{MRHF} \rangle = \sum_{0^*0^*} C_{0^*}^* C_{0^*} \langle 0^* | W | 0^* \rangle + \sum_{S^*S^*} C_{S^*}^* C_{S^*} \langle S^* | W | S^* \rangle + \sum_{D^*D^*} C_{D^*}^* C_{D^*} \langle D^* | W | D^* \rangle + \dots$$

Os elementos de matriz de \mathbf{H}^* , \mathbf{W}^* e \mathbf{S}^* , $\langle \bullet^* | H | \bullet^* \rangle$, $\langle \bullet^* | W | \bullet^* \rangle$ e $\langle \bullet^* | \bullet^* \rangle$, são calculados de duas maneiras:

i) se \bullet^* e \bullet^* originam-se da mesma referência HF usa-se as regras de Condon-Slater; ii) se \bullet^* e \bullet^* originam-se de distintas referências HF usa-se as expressões gerais para elementos de matriz em bases CI não-ortogonais.

Neste trabalho, aplicamos o método MRHFCI a alguns dos sistemas calculados na referência [1] em outras bases atômicas e a novos sistemas também constituídos de átomos da primeira linha.

¹ Malbouisson, L. A. C.; Martins, M. G. R.; Makiuchi, N. Int. Journal of Quantum Chemistry. 2006, 106, 2772.

Estudo Teórico da ligação química do estado fundamental das espécies iônicas, CuX^+ e CuX^- ($\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}$ e F)

Luiz F. A. Ferrão¹ (PG)* (ferlfa@ita.br), Orlando Roberto-Neto² (PQ), Francisco B. C. Machado¹ (PQ).

¹Departamento de Química - Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos – SP.

²Divisão de Aerotermodinâmica e Hipersônica - Instituto de Estudos Avançados – São José dos Campos – SP.

Palavras Chave: Constantes Espectroscópicas, Moléculas Diatômicas, Metais de transição, *ab initio*.

Introdução

A compreensão da natureza da ligação química e da estrutura eletrônica envolvendo metais de transição é muito importante para várias áreas do conhecimento científico, como por exemplo, química de organometálicos, estudos de superfícies, catálises, reações em alta temperatura, astrofísica, entre outras. Este trabalho consiste na caracterização teórica do estado fundamental das espécies iônicas CuX^+ e CuX^- ($\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}$ e F) utilizando os métodos B3LYP, CCSD(T) e MRCI. Em estudo anterior, realizou-se uma análise comparativa da ligação química das moléculas neutras utilizando métodos do funcional da densidade (B3LYP, BPW91, BP86) e o método *coupled cluster* (CCSD(T))¹. Desde então, o foco do estudo foi melhorar e fazer análise comparativa da descrição da ligação química através da utilização de outros métodos, como o método MRCI e estudos das espécies iônicas. As funções de base atômica utilizadas foram cc-pVTZ e aug-cc-pVTZ para os átomos do segundo período (B, C, N, O e F) e a base de Wachters + f para o átomo de Cu.

Resultados e Discussão

Cálculos foram realizados para as espécies iônicas CuX^+ e CuX^- ($\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}$ e F) utilizando os métodos B3LYP e CCSD(T). Nossos resultados estão em boa concordância com resultados anteriores obtidos com base semelhante e utilizando métodos do funcional da densidade com os funcionais B3LYP e BPW91²⁻⁴. Os principais resultados obtidos encontram-se sumarizados na Tabela ao lado. Das espécies estudadas, somente para o íon CuO^- encontrou-se resultados experimentais na literatura⁵. Os resultados calculados, tanto para Re como para ω_e estão em boa concordância. Os resultados DFT também estão em boa concordância com os obtidos com o método CCSD(T). Cálculos CASSCF/MRCI também mostram resultados semelhantes, mas eles dependem do espaço ativo utilizado. Numa primeira etapa, utilizamos somente os orbitais e elétrons de valência e numa outra, incluímos os elétrons e os orbitais d do cobre. Esta mudança, aumenta significativamente o número de configurações e a matriz MRCI a ser diagonalizada, aumentando

consideravelmente o tempo computacional, mas os resultados são significativamente sensíveis com a inclusão dos elétrons e orbitais d. No entanto, nosso próximo objetivo de estudo é a caracterização de estados excitados e certamente o método CASSCF/MRCI deve ser empregado.

Tabela. Resultados propriedades, distâncias em Å e frequência em cm^{-1} .

	Molécula	CuB^-	CuC^-	CuN^-	CuO^-	CuF^-
Re	B3LYP	1,952	1,848	1,757	1,700	1,869
	CCSD(T)	1,926	1,836	1,736	1,692	1,851
	Teoria ^a	1,958	1,824	1,847	1,705	...
	Exp ^b	1,670	...
ω_e	B3LYP	467	527	615	712	447
	CCSD(T)	489	528	637	704	465
	Teoria ^a	461	575	499	701	...
	Exp. [5]	739	...

	Molécula	CuB^+	CuC^+	CuN^+	CuO^+	CuF^+
Re	B3LYP	1,942	1,839	1,796	1,790	1,743
	CCSD(T)	1,978	1,840	1,774	1,835	1,710
	Teoria ^a	1,944	1,811	1,860	1,777	...
	B3LYP	495	607	603	527	605
ω_e	CCSD(T)	436	585	626	369	574
	Teoria ^a	494	628	433	553	...

^aCuB B3LYP, Ref. [2]; CuC BPW91, Ref. [3]; CuN B3LYP, Ref. [4]; CuO B3LYP Ref. [3].

Conclusões

Cálculos B3LYP e CCSD(T) e MRCI foram realizados para o estado fundamental das espécies iônicas CuX^+ e CuX^- ($\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}$ e F) com resultados semelhantes e em concordância com resultados experimentais existentes. Como é sabido, o custo computacional é bem menor utilizando o método B3LYP.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, CAPES e CENAPAD-SP

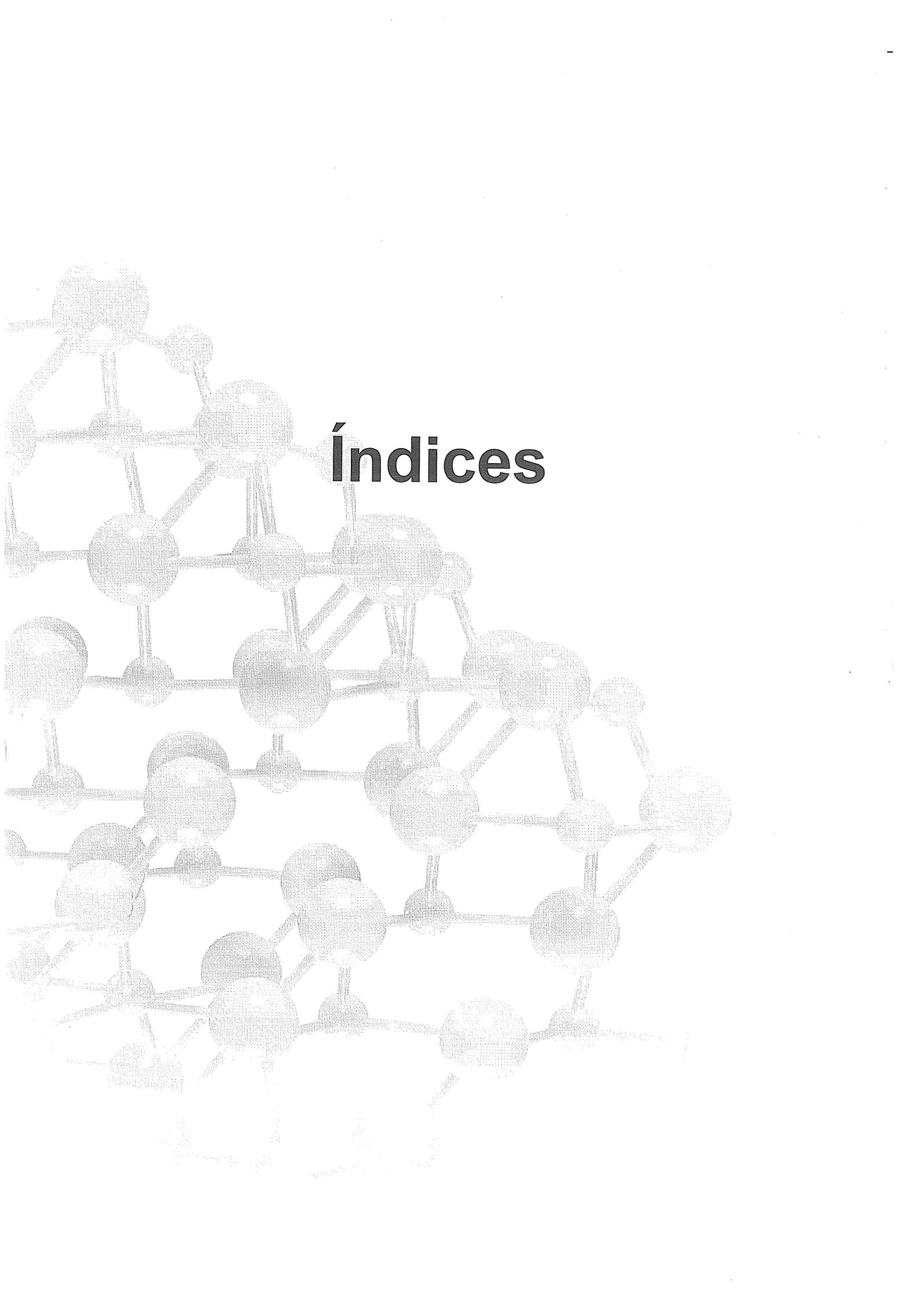
¹Ferrão, L. F. A.; Ueno, L.T.; Roberto-Neto, O. e Machado, F. B. C. *Livros de Resumos do XIII SBQT*, 2005.

²Wu Z. J. *Mol. Struct. (Theochem)* **2005**, 728, 167.

³Gutsev G. L.; Andrews, L. e Bauschlicher Jr. *Theor. Chem. Acc.* **2003**, 109, 298.

⁴Wu Z. J. *Comp. Chem.* **2005**, 27, 267.

⁵Polak M.L.; Gilles M. K.; Ho J. e Lineberger W. C. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3460.



Índices

Nome

A

A. A. Leitão	336
A. B. F. da Silva	311
A. Fazzio	333
Ademir João Camargo	64
Ademir Neves	104, 111, 112
Adilson Beatriz	97
Adoniel Welder Saraiva Antunes	170
Aguinaldo R. de Souza	284
Alan B. de Oliveira	207
Albérico B. F. da Silva	77, 78
Albérico Borges Ferreira da Silva	94, 215, 293
Alejandro Toro-Labbé	364
Alessandra F. A. Vilela	200
Alessandra F. Albernaz Vilela	314
Alessandra N. Baraúna	310
Alessandra Sofia Kiametis	171
Alex Freitas Ramos	142
Alex G. Taranto	118
Alex G. Taranto	119
Alexander Martins da Silva	149, 204, 205
Alexandre A. A. de Paula	173
Alexandre A. Leitão	208, 337, 338, 292
Alexandre A. Maciel	299
Alexandre B. da Rocha	210
Alexandre B. Rocha	181, 338
Alexandre Carli de Freitas	62
Alexandre de A. Maciel	100, 273, 301
Alexandre N. M. Carauta	41
Alfredo M. Simas	220, 230
Alfredo R.M. Oliveira	42
Aline Barbizan	279
Aline Thaís Bruni	127, 279, 359
Aline Viol	345
Alline V. B. de Oliveira	349
Ana Carla P. Bitencourt	283
Ana Carolina Furlan	159
Ana Carolina Roma	104
Ana Claudia G. Malpass	71
Ana Cláudia M. Carvalho	55
Ana Elizabete de A. Machado	25, 26
Ana Elizabete de Araújo Machado	327
Ana L. L. Lordello	32
Ana Luiza Bonvino Saraiva	359
Ana M. L. Agüera	34
Ana Paula Souza	5
Ana Paula Souza Santos	185
Anderson Coser Gaudio	357
Anderson M. Marques	29, 301
Andrana K. Calgarotto	42

André A. S. T. Ribeiro.....	318
André Farias de Moura.....	355
André G. H. Barbosa.....	158, 160
André T. Ota.....	319, 363
Andréa D. Quintão.....	135
Andrey N. Enyashin.....	19, 20
Anivaldo Xavier de Souza.....	85
Anselmo Elcana de Oliveira.....	224
Antonio B. Carvalho.....	287
Antonio C. Pavão.....	344
Antonio C.O. Guerra.....	113, 116, 117
Antônio Canal Neto.....	15, 22
Antonio Carlos Borin.....	125, 126
Antonio Carlos Pavão.....	23, 24, 26
Antônio Carlos Pavão.....	222
Antonio da S. Florencio.....	139
Antonio E. H. Machado.....	330
Antônio F. C. Alcântara.....	189
Antonio F. de Figueiredo.....	100, 195, 196, 273, 297, 301, 305, 332
Antonio F. Figueiredo.....	39, 298, 299
Antônio Flávio de C. Alcântara.....	3
Antonio G. S. Oliveira Filho.....	6
Antônio J. N. Fernandes.....	189
Antônio J. R. da Silva.....	333
Antonio L. A. Fonseca.....	184
Antônio M. Da Silva Jr.....	55
Antônio M. J. Chagas.....	316
Antonio Moreira de Cerqueira Sobrinho.....	366
Antônio R. S. Alves Bosso.....	286
Armstrong M. Vilar.....	174
Arquimedes M. Pereira.....	108, 174
Augusto Batagin-Neto.....	343
Augusto F. Oliveira.....	10
Aurélio B. Buarque Ferreira.....	65

B

Benedetta Mennucci.....	95
Benedito J. Costa Cabral.....	307
Bernadete A. Roberto.....	75
Bernardo Assis.....	134
Bernardo Laks.....	79
Björn O. Roos.....	126
Brenda B. Moreira.....	36
Bruno A. C. Horta.....	186
Bruno A. C. Horta.....	318

C

C. A. Lucas.....	181
C.S. Barbosa.....	1
Camila R. Campos.....	47, 58
Carla Sirtori.....	34
Carlos A. Achete.....	292
Carlos A. Fuzo.....	98

Carlos E. Bielschowsky	181, 208, 210
Carlos Henrique B. Cruz	334
Carlos M. R. Sant'Anna	80
Carlos Mauricio R. Sant'Anna	85
Carlos O. Hokka	71
Carlos Roberto Ribeiro Matos	187
Carlos. A. Fuzo	151
Carlton A. Taft	319, 361
Cássia C. Turci	113, 116, 117
Catarina Baldissera	321
Cesar T. Campos	87
Charles M. Aguilár	40
Cinara Lopes	213
Cinthia Santos Soares	67
Cíntia Beatriz de Oliveira	60
Cíntia C. Vequi-Suplicy	7
Clarissa O. da Silva	65, 68, 80, 95
Clarissa Oliveira da Silva	67
Clarisse Gravina Ricci	206
Claudia de F. Braga	302
Claudia F. Braga	43, 287
Cláudia Z. Oseguera	47, 58
Claudio A. Soto	209
Cláudio Nahum Alves	63, 290, 291
Cleber P. A. Anconi	115, 212
Clebio S. Nascimento, Jr	115, 212
Clebson L. Veber	42
Cleuton de S. Silva	21
Cleydson B. R. dos Santos	273, 305, 332,
Cleydson B. R. Santos	29, 299
Cleydson B. Rodrigues dos Santos	301
Cleydson Breno Rodrigues dos Santos	297
Conny C. Ferreira	47, 58
Cristiano C. Bastos	344
Cristiano Legnani	292
Cristina A. Setúbal	340

D

D. G. Costa	336
Dalva E. C. Ferreira	285
Daniel G. Lago	134
Daniel L. Nascimento	184
Daniela Josa	74, 132, 133
Daniela Nadvorny	106, 335
Danilo Rodrigues	109
Deise T. Cavalcante	184
Denis da Silva Corrêa	84
Denis J. Gulin	32, 34
Denise Assafão	345
Denise Assafrao	18
Denise de A. Souza	139
Deyse G. Costa	338
Diego E. B. Gomes	319

Diego F. da S. Paschoa.....	12
Diesley M. S. Araújo.....	330
Dorila Piló-Veloso.....	163
Douglas Henrique.....	130

E

E. Borges.....	198
E. Orestes.....	311
Eder Severino Xavier.....	30
Edilson B.A. Filho.....	221
Edilson Clemente da Silva.....	35, 76, 110
Edson B. da Costa.....	75
Edson Barbosa da Costa.....	71, 72, 73
Edson F. da Silva.....	289
Edson F. V. de Carvalho.....	216
Eduardo A. Ribeiro.....	98
Eduardo B. Neves.....	207
Eduardo Borges de Melo.....	13
Eduardo C. Aguiar.....	105, 106, 335
Eduardo de Faria Franca.....	17
Eduardo de Moraes.....	341
Eduardo F.F. Rodrigues.....	33
Eduardo Hollauer.....	114
Eduardo L. de Sá.....	32, 33, 34
Eduardo Lemos de Sá.....	62
Eduardo Santos de Araujo.....	346
Elaine F. F. da Cunha.....	74, 131, 133
Elaine Fontes Ferreira da Cunha.....	132
Elaine Rose Maia.....	69
Elierge B. Costa.....	39, 100, 298, 332, 273
Elisa S. Leite.....	43
Elisangela A. y Castro.....	157
Elizabete R. M. Bezerra.....	320
Elizandra C. S. Elias.....	41
Elizandra S. Guimarães.....	176
Elizete Ventura.....	174, 288, 324, 325, 306
Elmar de Oliveira Uhl.....	181
Elson Longo.....	341
Elton A. S. Castro.....	61, 276
Elton J. F. Carvalho.....	161
Eluzir P. Chacon.....	154
Eluzir Pedrazzi Chacon.....	304
Elvis S. Bôes.....	300
Emílio Borges.....	86, 197
Eneida de Paula.....	194
Ênio Dikran V. Bruce.....	309
Enrico Tapavizca.....	350
Érica Cristina Moreno Nascimento.....	275
Érica T. Prates.....	183
Erika C. A. N. Chrisman.....	41
Ernesto R. Caffarena.....	289
Eudes E. Fileti.....	4
Eugenio F. Souza.....	131
Eugenio F. Souza.....	134

F

F. Napole	181
Fabiana Pereira de Sousa	303
Fabiane R. Rebello	289
Fábio Barboza Passos	294
Fábio Filocomo	151
Fábio J. B. Cardoso	39, 100, 298
Fábio Javaronia	65
Fabio L. P. Costa	202, 203, 316
Fabio M. Rosa	29, 39, 100, 273, 299, 305
Fábio Mota Rosa	297
Fábio Pedrucci	17
Fábio V. Moura	200
Fabício Ronil Sensato	339
Faris Gel'mukhanov	362
Felipe P. Fleming	158, 160
Felipe R. Souza	14
Felipe T. D. de Lima1	320
Fernanda Ferraz	359
Fernanda G. Oliveira	349
Fernanda M. Mazzé	165
Fernanda Marur Mazzé	143, 164
Fernando de Brito Mota	11
Fernando Rei Ornellas	6, 81, 128
Fernando S. da Silva	61
Fernando T. S. Vaz	229
Ferreira, M. D	347, 348
Flávia da Silva Pereira	193, 322
Flávia P. Rosselli	292
Flávia Pirola Rosselli	293
Florence P. Novais	337
Francisco B. C. Machado	153, 190, 213, 216, 223, 310, 367, 328, 329
Francisco C. Lavarda	342, 343
Francisco Carlos Lavarda	354, 353
Francisco E. Jorge	57, 152, 22, 87, 89
Francisco Elias Jorge	15
Francisco Franciné Maia Júnior	50
Frank Wilson Fávero	159
Freddy F. Guimarães	362

G

G. G. B de Souza	181
G. Mohamad	1
Gabriel do Nascimento Freitas	225
Gabriel L. C. de Souza	157
Geison Voga Pereira	365
Geórgia M. A. Junqueira	55
Geraldo Magela e Silval	169, 177, 178
Gerd B. da Rocha	220
Gerd B. Rocha	221, 230
Gernot Frenking	120
Gilberto F. de Sá	66
Gilmar.G.Ferreira	197

Giovana Gioppo Nunes	62
Giovanni F. Caramori	120
Giuseppi G. Camilett	22, 57, 89
Gláucia M. da Silva	151
Glauciete S. Maciel.....	283
Glaucio B. Ferreira	113, 114, 116, 117
Gloria I. Cárdenas-Jirón	31
Gotthard Seifert	19, 20
Graciela Arbilla	35, 76
Grisset Faget O.	209
Guilherme Ferreira de Lima.....	27, 28
Guilherme P. Silva.....	296
Gunar V. da Mota	203, 316
Gustavo de Castro.....	280
Gustavo G. de Castro Amorim	312
Gustavo H. P. Luz	134
Gustavo Martini Dalpian	331
Gustavo Pierdominici-Sottile	317

H

H. Boechat-Roberty	181
Hans Ågren.....	362
Harley de P. Martins Filho	78, 179, 180
Harry Pearson	69
Heitor Avelino de Abreu.....	2, 3
Helena M. Petrilli	147
Helieverton G. Brito	29, 39, 273, 298, 299, 100
Hélio A. Duarte	10, 19, 20, 47, 58
Hélio Anderson Duarte	3, 2, 27, 28
Hélio Chacham	93
Hélio F. Dos Santos.....	12
Hélio F. Dos Santos.....	55, 115, 303, 323, 111, 112, 212, 285
Higo L. B. Cavalcanti	220
Hubert Stassen.....	300
Hugo B. Suffredini	46

I

I-Chun Lin	350
Ignez Caracelli.....	48, 51, 53, 54, 84, 342
Igor D. Reva	325
Igor Polikarpov	182
Ison P. Baptista	41
Ilza Damázio.....	27
Inês Sabioni Resck.....	69
Ione Iga.....	138, 191, 192, 219,
Ionel Haiduc.....	53
Isabelle N. Peixoto.....	302
Italo C. dos Anjos	221
Itamar Borges Jr.....	149, 150
Ivan Milas	205
Ivana P. Sanches	191
Ivana P. Sanches	192
Ivana Pereira Sanches	138

Ivano Tavernelli	350
Izandina Aparecida S. Lago	3

J

J. Daniel Figueroa-Villar	130
J. P. Braga	198
J.B. Hanai	1
Jacques F. Dias	136
Jadson Cláudio Belchior	351, 365
Jaísa Fernandes Soares	62
Jakelyne V. Coelho	14
Jamal da Silva Chaar	352
Jamal S. Chaar	38, 42
James L. Wardell	114
Janaina de L. Pereira	288
Jardel P. Barbosa	195, 298, 301, 305
Jardel Pinto Barbosa	297, 332
Javier Martinez-Salazar	364
Javier Ramos	364
Joacy V. Ferreira	344
Joana M. Santos	130
Joanna Maria Ramos	209
João B. L. Martins	173, 276, 61, 341,
João B. Lopes Martins	101
João B. P. da Silva	309, 105
João Batista Lopes Martins	275
João Bosco P. da Silva	106, 334, 335
João E. V. Ferreira	39, 301, 305, 332
João M. Marques Cordeiro	286
João P. Braga	86
João Paulo Ataíde Martins	217, 218, 322
João Paulo Barbosa de Almeida	326
João Paulo Gobbo	125, 126
João V. Comasseto	48, 51
João V. da Silva Jr.	56
João Víçozo S. Júnior	148
João Vítor B. Ferreira	176
João P. Braga	197
Joaquim D. Da Motta Neto	340
Joaquim J. S. Neto	171
Jordan Del Nero	36
Jorge Martinez	364
Jorge Ricardo Moreira Castro	214
José A. S. Cavaleiro	330
José A.F.P. Villar	42
José Brito da Cruz	50
José C. Pinheiro	29, 39, 100, 195, 196, 273, 298, 299, 301, 305
José Carlos Barreto de Lima	99
José Ciríaco Pinheiro	297
José Divino dos Santos	101
José Divino dos Santos	341
José Gluaco R. Tostes	136
José Luiz Martins do Nascimento	290

José Luiz Martins do Nascimento.....	291
José M. Riveros.....	8
José Machado Moita Neto.....	218
José Maria Pires.....	97
José R. dos S. Politi.....	296
José R. Mohallem.....	280, 345
José Rachid Mohallem.....	18, 155, 312
José Ribamar da Silva Santos.....	222
José Roberto dos Santos Politi.....	188
José Rogério de Oliveira Jr.....	351
José W. de M. Carneiro.....	41
José Walkimar de M. Carneiro.....	118, 119, 136, 139, 140, 141, 144, 146, 154, 187, 294, 304
Josefredo R. Pliego Jr.....	162, 163
Josenaide Pereira do Nascimento.....	63
Jucélio P. de Lacerda.....	174
Judith Felcman.....	209
Julia Viegas Rymer.....	294
Juliana F. Lopes.....	303
Juliana Fedoce Lopes.....	115
Juliana M. Morbec.....	16
Juliana Palma.....	317
Júlio César Dillinger Conway.....	351
Julio M. Trevas dos Santos.....	346
Júlio R. Sambrano.....	284
Júlio Ricardo Sambrano.....	37, 145
Julio Rodolfo P. Iank.....	38
Julio Zukerman-Schpecto.....	48, 51, 53
Juracy R. L. Junior.....	324, 325

K

K. Capelle.....	311
K.M.T. Oliveira.....	42
Kaline Coutinho.....	7, 307, 315
Karina A. Barros.....	25, 26
Káthia M. Honório.....	229
Káthia Maria Honório.....	94
Kátia Cristina Molgero Westrup.....	62
Katia J. de Almeida.....	362
Kátia R. Souza.....	337
Katya Maria de Oliveira Sousa.....	60
Kele T. Carvalho.....	131
Kelson C. Lopes.....	108
Kelson M. T. de Oliveira.....	21, 38
Kelson Mota T. de Oliveira.....	352
Kely Ferreira de Souza.....	70
Kerly F. M. Pasqualoto.....	172
Kerly Fernanda Mesquita Pasqualoto.....	193
Klaus Capelle.....	16, 88
Kleber C. Mundim.....	220, 274
Kleber Carlos Mundim.....	358

L

Laura Joana Silva Lopes	117
Laurent E. Dardenne	278
Leandro Greff da Silveira	211
Leandro Martínez	182
Lee Mu-Tao	59, 109, 137, 138, 157, 219
Léo Degrevé	98, 143, 151, 164, 165, 214
Leonardo Baptista	35
Leonardo Diniz	345
Leonardo Fernandes Fraceto	194
Leonardo G. Diniz.....	155
Leonardo Gabriel Diniz.....	312
Leonardo T. Ueno.....	330
Leticia Negrão	184
Liana de S. Silva.....	287
Lidiane A. Camelo	184
Lílian Tatiane Ferreira de Melo.....	64
Lilian Weitzel C. Paes.....	140
Lilian Weitzel C. Paes.....	141
Lílian Weitzel C. Paes	119
Lívia Streit	211
Longo, E	348
Longo, E	347
Lourdes Martins de Moraes	274
Luana Quirino de Souza	274
Lucas Colucci Ducati	121
Lucas R. Rosado	130
Lucas R. Salviano	175
Lucas Visscher	77
Lúcia G. Appel.....	337
Luciana Guimarães	19
Luciana Guimarães	20
Luciano de Azevedo Soares Neto	326
Luciano N. Vida	103
Luciano N. Vidal	44, 45, 102, 56, 124
Luciano T. Costa	4, 308
Luis Antonio S. Vasconcellos	145
Luís G. Dias	292
Luis Maurício da Silva Soares	187
Luiz Antônio S. Costa	111, 112, 323
Luiz Augusto Carvalho Malbouisson	358, 366
Luiz Carlos A. Oliveira	131
Luiz Carlos Gomide Freitas	17
Luiz E. Machado	59
Luiz Eugênio Machado	137
Luiz F. A. Ferrão.....	367
Luiz H. Mazo.....	46
Luiz M. Brescansin	59
Luiz Marco Brescansin	137

M

M. C. A. Lopes.....	181
M. L. M. Rocco	181
Maíra A. Carvalho	75
Manoel Gustavo Petrucelli Homem	219
Marcello F. Costa	12
Marcelo de Sousa.....	123, 124
Marcelo M. Tusi.....	346
Márcia C. Barbosa.....	207
Márcia M. C. Ferreira	172
Márcia Miguel Castro.....	193
Márcia Miguel Castro Ferreira	13, 217, 218, 322
Márcio Henrique Franco Bettega	168
Márcio S. Farias	195
Marcio Soares Pereira.....	227, 228
Marco A. C. Nascimento.....	160
Marco A. Chaer do Nascimento	225
Marco Antonio Chaer Nascimento.....	226, 227, 228, 366, 204, 205
Marco Cremona	292
Marconi Bezerra da Silva Costa	23, 24
Marcos A. B. dos Santos	301, 305, 332, 100
Marcos A. B. Santos.....	29
Marcos Antonio Barros dos Santos	195, 196
Marcos Brown Gonçalves.....	147
Marcos C. Esteves	208, 210
Marcos Eberlin.....	38
Marcos M. R. Chagas.....	203
Marcos R. M. Chagas	316
Marcos S. Amaral.....	176
Marcus Vinícios P. dos Santos	335
Marcus Vinícios Pereira dos Santos.....	281, 282
Marcus Vinicius S. de Lima	110
Maria C. dos Santos	189
Maria Cristina dos Santos	161
Maria Cristina R. da Silva	110
Maria D. Vargas.....	144, 154
Maria da Glória Gomes Cristino	297
Maria das G. F. Vaz.....	139
Maria de Lara Palmeira de Macedo Arguelho	97
Maria Domingues Vargas	304
Maria L. Santos	173
Maria Lucília dos Santos	275
Maria Teresa M. Lamy	7
Mariana M. Odashima	88
Mariane Lopes de Paiva.....	127
Mariano A. Pereira	361
Marília J. Caldas.....	147
Marina Pelegrini.....	153, 223
Marinaldo Sousa de Carvalho	217
Mário L.A.A. Vasconcellos.....	221
Mario Sergio Mazzoni.....	312
Marlei B. Passotto	71
Martha T. de Araujo.....	118, 119, 41

Martins, J. B. L.	348, 347
Maryene A. Camargo	104
Matheus P. Freitas	14, 129
Matheus P. Lima.....	333
Mathias Rapaciloj	20
Maurício Chagas da Silva.....	90, 91
Maurício D. Coutinho-Neto.....	350
Mauricio Tavares de M. Cruz	146, 294
Mauricio Vega-Tejido.....	48, 53
Mauro B. de Amorim.....	202, 203
Mauro Barbosa de Amorim	201
Mauro C. Santos.....	46
Mauro L. Franco	285
Mauro. C. C. Ribeiro.....	308
Maycon da S. Lobato.....	100, 273, 301, 305
Maycon da Silva Lobato	297
Maycon S. Lobato.....	298
Melânia Cristina Mazini	145
Melissa Fabíola S. Pinto.....	83
Melissa Fabíola Siqueira Pinto	82
Melissa S. Caetano	74, 132, 134
Melissa Soares Caetano	133
Micael Dias de Andrade	358, 366
Michelle Bitencourt	129
Michely Cristina Silveira	127
Miguel A. F. de Souza	306
Miguel A. San-Miguel	361
Milan Trsic	71, 72, 83, 75, 82
Milton Massumi Fujimoto.....	109
Milton T. Sonoda	183
Mirco Ragni	283
Mirian Pedrosa	143, 164
Moacir Comar Júnior	38, 42, 352, 293
Mônica F. Belian.....	66
Mônica Pickholz.....	194
Mozart N. Ramos.....	108, 287, 324, 325, 105, 106
Munir S. Skaf.....	182, 183
Munir Salomão Skaf	159

N

N. H. T. Lemes	198
Nadia M. Comerlato.....	114, 116, 117
Naiara L. Marana	284
Naiara Letícia Marana	37, 145
Nájla M. Kassab	176
Nei Marçal	79
Nélio Henrique Nicoleti.....	353, 354
Nelson H. Morgon	9
Nelson H.T. Lemes	86
Nelson Henrique Morgon.....	90, 91, 99
Newton M. Barbosa Neto	330
Ney V. Vugman	208, 210
Nicolás A. Rey	111, 112

Nilson Tavares Filho	224
Nivan B. C. Junior.....	230

O

Orlando Roberto-Neto	153, 190, 213, 216, 223, 310, 367, 328, 329
Oscar Loureiro Malta	5
Osmarina P. P. Silva	29, 39, 299
Oswald Cezar Viana Silva	304
Oswaldo Treu-Filho	195, 196
Otávio L. de Santana.....	287
Otto A. von Lilienfeld	350

P

P.B. Lourenço	1
Pablo A. Fiorito.....	229
Paolo Roberto Livotto	211
Patrícia R. P. Barreto.....	199
Paula Homem de Mello	94, 46, 229
Paulo A. Netz.....	207
Paulo Augusto Netz.....	206
Paulo F.B. Gonçalves.....	300
Paulo J. P. de Oliveira	152
Paulo L. Franzen	330
Paulo Mitsuo Imamura.....	217
Pedro A. M. Vazquez.....	44, 102, 103, 124, 45, 56
Pedro de Lima Neto.....	50
Pedro G. Pascutti	319, 363
Pedro Henrique de Oliveira Neto.....	177, 178, 169
Pedro Pascutti	295
Pedro Puppín	209
Peter R. Seidl	136, 41
Philippe H. Hünenberger	43
Pierre M. Esteves	158, 349
Prescila G. C. Buzolin.....	284
Priscila V. S. Z. Capriles.....	278
Priscyla Toscano de Melo Sobreira	326

R

R. Di Felice	147
R. P.G Monteiro.....	198
R. S. Alvim.....	336
R.C.O Sebastião.....	198
Rafael C. Barreto.....	92
Rafael C. Bernardi	319, 363
Rafael Rodrigues do Nascimento.....	127
Rafael S. Margarido.....	176
Raimundo Braz Filho	187
Raimundo Clecio Dantas Muniz Filho	322
Raimundo D. P. Ferreira.....	195
Raimundo R. Passos	21
Ramon Araújo Brennand	327
Ranylson Marcello L. Savedra.....	73, 83
Regiane C. M. U. Araújo.....	108, 287, 288, 306, 324, 325, 174

Regiane de Cássia M. U. de Araújo	302
Reinaldo Centoducatte	15
Renaldo T. Moura Júnior	49
Renan Borsoi Campos	179, 180
Renan M. Mazza	135
Renata A. Toledo.....	46
Renato B. Pontes	333
Renato Fonseca Dias	339
Renato Luis Tâme Parreira	313
Renato T. Sugohara	191, 192
Renato Takeshi Sugohara.....	138
Renato V. da Silva.....	95
Ricardo B. De Alencastro	186
Ricardo B. De Alencastro	318
Ricardo Celeste	215
Ricardo Gargano	173, 199, 170, 171, 175, 200, 319, 363
Ricardo L. Longo	43, 104, 49
Ricardo Longo	185
Ricardo Luiz Longo.....	277, 282, 321
Ricardo M. de Miranda	100, 301
Ricardo M. Miranda	29, 39, 298, 299
Ricardo O. Freire	230
Roberta J. Rocha.....	223
Roberta P. Dias	96
Roberto L. A. Haiduke	34, 148, 77, 78, 33
Roberto Luiz Andrade Haiduke	215
Roberto Marquardt	356
Roberto Rittner	121
Roberto Rivelino.....	11
Rodinei Augusti	27
Rodrigo B. Capaz	292
Rodrigo de Paula	330
Rodrigo L. O. R. Cunha	51, 48
Rodrigo R. da Silva	130
Rogério Custodio.....	70, 121, 142, 166, 167,
Rogério T. Kondo	195, 196
Rômulo V. Sousa	86
Ronaldo J. C. Batista.....	93
Rosivaldo dos Santos Borges	290, 291
Roy E. Bruns	102, 103, 148, 56
Rui Fausto	324, 325
Ruth C. O. Almeida.....	29, 39, 297, 298, 299, 305
Ruth C. O. de Almeida.....	273
Ruth O. de Almeida	100

S

S. L. da Silva	42
S. Marangoni	42
Sabrina S. Carara.....	93
Samir A. Carvalho	289
Samuel Anderson Alves de Sousa.....	218
Samuel Pita	295
Sandra S. X. Chiaro.....	338

Santos, J. D.	347
Santos, J. D.	348
Saulo L. da Silva.....	352
Saulo L. Silva.....	38, 39
Sérgio C. Zilio	330
Sergio E. Michelin.....	109
Sérgio Emanuel Galembeck	313
Sérgio H. D. M. Faria.....	148
Sérgio L.E. Preza	176
Sérgio P. Machado	113
Sergio Ricardo Pizano Rodrigues	54
Severino Alves Jr.	66
Severino Alves Júnior	5
Sidney Ramos de Santana.....	277
Sidney Ramos Santana.....	281
Silmar A. do Monte	174, 288, 324, 325, 306
Silvânia M. de Oliveira.....	335
Simone Souza Ramalho.....	199
Sixto M. Rodríguez	34
Soledad Gutiérrez-Oliva	364
Sonia Louro	295
Sonia M. C. de Menezes	41
Stefânia Neiva Lavorato	351
Stella Maris Resende	156
Suzana V. da Silva	80
Sydney F. Machado.....	57, 89
Sylvio Canuto	92, 213, 307

T

Tácito D. F. Leite	101
Tadeu Leonardo Soares e Silva	76
Taft C. A.	347, 348
Tamires C.S. Ribeiro	36
Tania A. Almeida	307
Tânia B. e Silva	361
Tarciso S. de Andrade-Filho.....	36
Tarsila G. Castro	287
Tatiane F. Moraes	315
Teobaldo Guizado	295
Teodorico C. Ramalho.....	130, 131, 134
Teodorico de C. Ramalho.....	74
Teodorico de Castro Ramalho.....	132, 133
Thaciana Malaspina	4, 8
Thais C. S. Souza.....	74
Thais Cristina Silva de Souza.....	132, 133
Thais P. Fragoso	144
Thiago C. F. Gomes	102, 103
Thiago Corrêa de Freitas.....	168
Thiago de O. Coura	280
Thiago M. Cardozo	225
Thiago Messias Cardozo.....	226
Thomas Heine	28, 280, 19, 20
Tiago Vinicius Alves	6

U

Ursula Röthlisberger.....	350
---------------------------	-----

V

Valdemar Lacerda Júnior	97
Valder Nogueira Freire	50
Valdilei J. Da Silva.....	303, 323
Valentim E. U. Costa	136
Valéria S. Malta	361
Valter Paralovo.....	68
Vanessa C. de Medeiros	288
Vani X. Oliveira Junior.....	229
Victor Cruz.....	364
Víctor de S. Bonfim.....	188
Victor Maso.....	42
Vincenzo Aquilanti.....	283
Vitor Barbanti Pereira Leite	279
Viviane C. Felicíssimo	362
Viviane da S. Vaiss.....	337
Vladir W. Ribas.....	328, 329

W

Wagner B. De Almeida	40, 111, 285, 303, 112, 115, 212
Wagner Batista De Almeida	30
Wagner Fernando Delfino Angelotti	166, 167
Waleria Rodovalho	69
Wallace D. Fragoso.....	108
Welber G. Quirino	292
Wendel A. Alves	229
Weverson R. Gomes	330
William Ferreira da Cunha	169, 170, 177, 178
Williams J. C. Macedo.....	39, 298, 29, 299
Williams J. da C. Macêdo	100, 273
Williams Jorge da Cruz Macedo.....	297
Willian Hermoso	128
Willian R. Rocha.....	40, 96, 309
Willian Ricardo Rocha	30
Wladmir F. Souza	338

Y

Yasen Velkov.....	362
Yoshiuky Hase.....	123
Yoshiyuki Hase	107, 124
uji Takahata	122
Yuri Alexandre Aoto.....	81

Palavras-chave

A

: AchEI, semi-empírico, modelagem	275
: AFB1, AFG1, PM3 e ZINDO/S.....	326
: ionization potential, hydrazine, ab initio	223
: topologia, campo de força, dinâmica molecular.....	318
2,2,2-trifluoroethanol, torsional profile, MP2, basis-set extrapolation	201
2H-tetrazol-MCSCF-Valência-Rydberg-Fotoquímica.....	306
Ab initio, ácido barbitúrico, desprotonação, ácido tiobarbitúrico	188
ab initio, chemical reaction, solvation.....	163
ab initio, cinética, mecanismo, química atmosférica, compostos de enxofre.....	156
ab initio, cisteína, inibidor de corrosão.....	50
ab initio, compostos tipo-brucita, compostos tipo-hidrotalcita, energia de formação, HDL.....	338
ab initio, funções de base, polarizabilidade, hiperpolarizabilidade, momento de dipolo.....	12
ab initio, IVO, TEY.....	113
ab initio, maltose, conformações, mapa conformacional	68
acetilcolinesterase, Mal de Alzheimer, acetilcolina, inibição enzimática.....	80
AChE, inibidores e PCA.	173
ácido abiético, DFT, PCA, HCA, KNN.....	217
Ácido Fómico - dímero, Campo de Força, Análise de Coordenadas Normais, CCSD, Potential Energy Distribution.....	124
Ácido hipocloroso, ab initio, ozônio.....	81
ácido salicílico, metabolismo, DFT, citocromo P-450	290
Afinidades eletrônica e por próton, CCSD(T), bases com pseudopotencial	9
Aglomerados, Estrutura Conformacional, DFT, Estrutura Eletrônica.....	213
ajuste, superfície de energia potencial, He3	314
alcalóides aporfínicos, RMN, PCM	32
algoritmo genético, superfície de energia potencial, propriedades dinâmicas quânticas, sistema reativo Na +HF.	175
Alkoxysilanes, hydrolysis, sol-gel-process	8
Alq3, TDDFT, absorção	292
AM1, PM3, RM1, PM6, RHF, cicloadição	321
Ammonia, Quantum Calculations, Computer simulation, QM/MM.....	307
Amodiaquina; Reatividade; FMO; MEP	97
análise conformacional, estirenos, CCSD, aug-cc-pvtz.....	202
análise conformacional, hiperconjugação, halo-acetonas, halo-tioacetonas	14
Anfetaminas e derivados, MAO B, orbital molecular e atividade biológica	75
Antimalárico, Plasmodium falciparum, Potencial Eletrostático Molecular.....	29
argamassa de assentamento, alvenaria estrutural, propriedades mecânicas, perda de água, confinamento.....	1
aromáticos, QSPR, CONAMA357/05.....	359
Artemisinina, HF/6-31G**, Reconhecimento Padrão, MEP	100
Artemisininas, Malária, Análise Multivariada, MEP, Mapas MEP	298
Aziridina, ligação de hidrogênio	302

B

BaZrO ₃ , superfícies, DFT, B3PW, CRYSTAL	284
bicamada fosfolipídica, trealose, interação com membranas celulares	67
b-lactamase inhibitors, molecular orbital, charges	71
BTEX, DFT, ab initio, caulinita	276
Buckyballs, hidrogênio, b3lyp, DFT, espectroscopia de massa	38
Butadieno, estados excitados, força de oscilador, seção de choque	181

C

Cálculo das trajetórias, superfície de energia potencial, Algoritmo genético, taxa de reação.	170
Cálculos quânticos, simulação computacional, efeito solvente, processo reativo e enantioseletividade	315
cálculos teóricos, transferência de próton, 2-(2-hidroxifenil)benzoxazol	211
calistegina, carbeno, b3lyp, nmr	187
câncer do seio, Indolo, SAR, PCA	64
Câncer, MEP, HOMO, LUMO	332
Carbocátion, mecanismo SET, complexo sigma, complexo pi, alquilação	349
CASSCF, MRCI, ab initio, molécula CaAl, constantes espectroscópicas	329
CASSCF, MRCI, ab initio, molécula MgS, constantes espectroscópicas	328
Catálise homogênea, hidroformilação, ONIOM	96
catechol oxidase, DFT calculations, spectroscopy	111
cátion metônio, íons carbônio, cátions alila, cátion norbornila, Spin-Coupled	158
CCPDF, QTAIM, intensidades vibracionais	148
CCSD(T), cinética	6
CCSD(T), HIOOH- e	27
CFC, Matrices, FTIR, B3LYP, MP2	325
CFC, ozônio, DFT, MP2, dissociação	288
charge transfer, phthalocyanine, hydrazine, chlorophenol	31
chemical shift, shielding tensors, conformational effects, polycyclic alcohol	136
clorometanos, clorofórmio, ligações de hidrogênio, dímeros, ab initio	296
CO ₂ Supercrítico, Dinâmica Molecular	159
colisão elétron-molécula, seção de choque	109
Complexos de lantanídeos, catálise, clivagem hidrolítica	104
composto de coordenação, materiais biomiméticos, DFT	229
constante de velocidade, IRC, ab initio	153
Constantes Espectroscópicas, Moléculas Diatômicas, Metais de transição, ab initio	367
Controle Quântico de reações químicas, fenômenos físicos ultra rápidos e Dinâmica quântica	362
Coordenada Geradora Hartree-Fock, Bases Gaussianas, Bases Atômicas	215
correção de anarmonicidade, ácido fórmico, frequências harmônicas	123
Correção de auto-interação, DFT, metal de transição	333
correlação eletrônica, densidade de spin, diferenças de densidades	49
Crotalus, miotoxinas, cálculos teóricos sobre crotaminas	189
curva de energia potencial, constantes espectroscópicas vibracionais, sistemas diatômicos	200

D

Derivados da diidroartemisinina, Mapas de Potencial Eletrostático (MEPs) e Docking Molecular.....	297
derivados piridínicos, corrosão, DFT, QSPR	41
Desidrogenação, Gálio, SAPO	227
DFT, aluminossilicato, nanotubos, imogolita	47
DFT, equilíbrio conformacional, compostos organometálicos	304
DFT, hidrogênio, metano , monóxido de carbono, ródio.....	294
DFT, hidrólise, Al(III)	58
DFT, Magnetismo Molecular, Metal-Radical	139
DFT/B3LY, materiais energéticos, expansão multipolar	150
DFT/B3LYP, modelo do catalisador MoS ₂ , expansão multipolar	149
diazaborinas, enoil-acp redutase, FabI, modelagem molecular, QSAR, CADD, tuberculose..	172
Diels-Alder, álcool, TST, BOMD, Dinâmica Direta	282
Diidroartemisinina, Antimaláricos, MEPs	301
Diidroartemisinina. Mapas Mep, Orbitais HOMO	273
diiodeto de samário, haloetanos	101
Dinâmica Molecular, DFTB e Angiotensina-(1-7).....	28
Dinâmica Molecular, DNA, conformações A e B do DNA.....	206
Dinâmica Molecular, Fluidos complexos, Interações Intermoleculares, Diagrama de Fases..	207
Dioxinas, AM1, PM3, B3LYP, toxicidade.....	135
dmit, dmio, dmt, IVO, fotoabsorção.....	116
dmit, dmio, dmt, IVO, fotoabsorção.....	117
dmit, dmio, UV-vis	114
DNA, transferência de carga, ab initio, citosina-guanina	334
docking, ariloxazinas, glutathione redutase, malária	84
docking, cisteína-protease, catepsina B, telúrio.....	51
docking, cisteína-proteases, catepsina B, Te(IV).....	48
docking, planejamento, experimento in silico, estrutura cristalográfica	52
Docking, QM/MM, RM1	221
DZP basis set, Ga to Kr; BP86 and B3LYP functionals, molecular properties.....	89

E

Electron scattering, absorption potential.....	157
Electron scattering, Elastic cross sections , IAM.....	138
Electron scattering, Elastic cross sections, Free radicals, NH, NH ₂ , NH ₃	137
Epóxidos, DFT, Cargas Atômicas, IRC.....	322
EPR, DFT, constantes hiperfinas. tensor g, metais de transição.....	208
EPR, DFT, tensor g, GaAs.....	210
EPSP sintase do arroz, método semi-empírico, mecanismo catalítico.....	85
Equação de Schrödinger nuclear, curva de energia potencial, estados eletrônicos excitados, constantes espectroscópicas rovibracionais.	171
espalhamento elástico, método multicanal de Schwinger, pseudopotenciais de norma conservada.....	168

Espectro de Absorção, estireno, TD-DFT	203
Espectroscopia IR, Intensidades Absolutas, Coupled Cluster Theory, TPA, correlação eletrônica 56	
Espectroscopia Raman, Teoria de Resposta Linear, Intensidades Raman, Bandas de Combinação e Overtone, Teoria da Polarizabilidade de Placzek	44
Espectroscopia Vibracional, Raman Ressonante, Intensidades Raman, Termo-A de Albrecht, CASSCF, Teoria da Resposta Linear	45
estados eletrônicos excitados, SAC-CI, EOM-CCSD	224
esterificação, zeólita, ZSM-5, semi-empírico	61
estrutura de interação de proteínas, proteína Tsg101, proteína ubiquitina, proteína Gag p6, dinâmica molecular, estrutura de solvatação	165
Estrutura Eletrônica, Antimalarial, Anilinoquinolinas	354
Estrutura eletrônica, GVB, correlated-pair, distribuição radial	225
ethilen oxide, ab initio, DFT, electronic structure	30
europio, intensidades f-f, Sparkle	5

F

F+C ₂ H ₆ , energetic, rate constants	190
Fenol, Espectro, Método Seqüencial Monte Carlo / Mecânica Quântica	92
FERMO, HOMO-LUMO	130
flumequina, QTAIM, Superfícies de Potencial	34
Fosfaferroceno, DFT, Infravermelho, C-H	309
Fullerene, Thermal effects, Band gap, MC/QM simulation	11
Funcional da densidade, coordenada geradora, função de onda	311

G

G3, Barreira de Rotação, ECP, CEP	121
g-alumina, aldehyde, DFT, Pd cluster	146
GaN, lasers, wurtzita, zinco-blenda	145
Gaussian-3, pseudopotencial, método composto	142
Geraniol-trans, ozonólises, estudo teórico e TST	76
glifosato, EPSP sintase, mecanismo de reação	133
Glutathione, QM/MM Seqüencial, Dinâmica Molecular, Calor de Formação, Energia de Solvatação	17
GSA, q-Gaussianas, Integrais atômicas, NDDO	220

H

Hamilton-Jacobi equation, helium atom, Hylleraas-like approach	184
heterociclos, estudo teórico e espectroscopia de RMN	134
hidantoína, Complexo de Hidrogênio, DFT	335
hidrofobicidade, proteínas, generalized simulated annealing	274
hidrotalcita, catálise, intermediário, hidróxidos mistos	337
hiperconjugação, orbitais naturais, deslocalização eletrônica	160
Hiperpolarizabilidade, materiais ópticos não lineares	327

hiperpolarizabilidade, oligocenos, AM1/TDHF	23
hiperpolarizabilidade, quimiometria, oligocenos	24
Hiperpolarizabilidades b e g, materiais ópticos não lineares	25
HIV, AIDS, integrase, QSAR, PLS	13
HIV-1 integrase, quercetagina, mecânica molecular, dinâmica molecular.	63
hydrogen dimer, adiabatic	155
hydrolytic activity, DFT calclations, substrate coordination.....	112

I

imidazol, GCE, ligação de hidrogênio	147
inibidor mecanosensitivo; análise conformacional; gromacs	176
Intensidades, Infravermelho, CCFDF, CHELPG, QTAIM, fluoroelctrometanos.....	102
Intensidades, Infravermelho, CCFDF, CHELPG, QTAIM, fluoroelctrometanos.....	103
Interação S×××O, H ₂ S, (CH ₃) ₂ S, ×OH, NBO, AIM	313
Isotopic Dipole Moments, Monodeuterated Water	18

L

Ligação de hidrogênio, DFT, mecanismos de reação.....	287
Lignina; Polpação Organossolve; AM1	346

M

magnetismo, orbitais moleculares, bandas de energia.....	222
Malária, Artemisinina, MEP, Homo, Lumo	305
Malária, Artemisinina, QSAR, PLS	193
Malária, Tryptanthrins, PCA, Potencial Eletrostático Molecular.....	299
Maleimida, Complexos de Hidrogênio, DFT	106
MAO B, ONIOM, Ramachandran.....	73
mecanismo de reação, redução de ácido carboxílico, método CBS-QB3	99
metanol, seção de choque, fluxo relativo.....	191
Metil-lítoterâmero no estado sólido, DFT com onda plana e pseudo-potencial, Análise vibracional	107
Método Monte Carlo, peptídeos, meio não aquoso, NMF, DMSO.....	286
MIA-QSAR, regressão PLS, herbicidas	129
modelagem comparativa, Mycobacterium tuberculosis, RNA polimerase.....	74
Modelagem molecular, arilaminos derivados de naftoquinonas, tautomerismo, energia de orbital, grau de coplanaridade, deslocalização eletrônica.....	144
Modelagem molecular, dinâmica molecular, docking, hormônio tireóideo, estrógeno, câncer de mama	60
Modelagem Molecular, Estrutura Eletrônica	353
modelagem por homologia, mycobacterium tuberculosis, acetolactato sintase	132
MOF, Acoplamento Magnético, HF, DFT.....	185
molecular dynamics, ab initio.....	162
Monte Carlo Quântico Difusão, Separação de Spins, Matriz Densidade.....	167
Monte Carlo Quântico Variacional, Boys-Handy, Jastrow, Separação de Spins, Matriz Densidade.....	166
Múltiplas soluções Hartree-Fock, CI Multi-Referência, Propriedades a um Elétron	366

N

nanotubo, ZnO, defeitos, semi-empírico	340
nanotubos de carbono, separação por diâmetro, surfactante, dinâmica molecular clássica...	161
Nedaplatina, hidrólise, ab initio	303
nitrogen trifluoride, Transition State Theory, rate constant	199
nitrosaminas, metodos ab-initio e DFT	174
novo conjunto de base, DFT, BLYP	293

O

Oligômeros, Estrutura Eletrônica, Espectro de Absorção Óptica	79
Óptica não linear, hiperpolarizabilidade b e g	26
Orbital Molecular, Antihistamínico H3, Regressão Linear	72
Otimização, BLAS, ATLAS, ACML	90
Oxidação do DMSO, IEFPCM, termodinâmica, fase-líquida	35
oxidação, nortriptilina, DFT	46
Óxidos de ferro, reação Fenton, química computacional, DFT	131
Oxo diperoxo de molibdênio, transferência de oxigênio, sulfeto, abnitio, DFT, complexos de Mimoun	339

P

paracetamol, derivados, PM3, atividade biológica	291
Partição de Energia, Ligação Química, GVB, Spin-Coupled	226
PCM, Energia de Hidratação, ECP	91
Peptídeos antimicrobianos, indolicidina, interação com bicamadas de DPPC, simulação molecular	98
Perovskita YTiO3, Método CGHF, Efeito Piezoelétrico	195
peróxidos, torsional levels, chirality processes	283
Piezoelétricidade, Método CGHF, Perovskita GdFeO3	196
Pirazolina, Dengue, QSAR	127
Piroxicam, DFT, QST2/QST3	70
PLA2; dipyrone; PMP; molecular modeling; OPLS	42
PLS, Fenóis, Toxicidade	279
Polarizable Continuum Model, Acetonitrile, DMF, Formamide, Nitrobenzene, Methanol	300
Pólarons, Bipólarons, Excitações não-lineares	169
Pólarons, Bipólarons, Excitações não-lineares	177
Porfirinas, eletrocatalise, b3lyp	21
Prilocaine, POPC, molecular dynamics, local anesthetics	194
Prodan, solvatochromismo, efeito de solvente, modelo contínuo PCM, modelo discreto, QM/MM 7	
Propriedades elétricas, GVB, CPHF, CPGVB, NLO	228
Protegrina, gomesina, peptídeos antimicrobianos	214
proteína viral Gag p6, dinâmica molecular, estrutura de solvatação, ligação de hidrogênio ...	143

proteína viral Gag p6, dinâmica molecular, estrutura de solvatação, ligação de hidrogênio ...	164
proteínas, peptídeos antimicrobianos, interação peptídeo-membrana, simulação molecular .	151
proteínas, platina, ONIOM	323
Protoporfirina IX, Grupo heme, Dinâmica Molecular, Ferro – porfirinas, solvatação, Protoporfirina IX	295

Q

QM/MM, bacteriorodopsina, retinais sintéticos, TD-HF, TD-DFT	83
QSAR, PLS, tiossemicarbazonas	218
quarks livres , cálculos HF	344

R

redes neurais artificiais – íons metálicos – zinco - cálcio - magnésio - plasma sanguíneo	351
Reforma do CO ₂	110
regras heurísticas, metabolismo	365
RMN, solventes, iridóides, DFT	352
rotação ótica; sistemas multiquirais	95

S

Seção de Choque, Etanol, Elétrons, Energia, Impacto	192
S-MC/MQ, Espectro Eletrônico, Íons de Metais de Transição	40
sulfonamidas, cálculo semiempírico, cálculo ab initio, análise conformacional	342
sulfonamidas, docking, malária	54

T

TDDFT, Vanádio(IV), Espectro Eletrônico	62
tellurium, lone pair, supramolecular interactions	53
Transition Metal Borides, Rhodium Boride and Diatomics	125
Transition Metal Dimers, Molybdenum dimer, metal-metal multiple bond	126
Trialkylphosphine oxides, ab initio, stability, vibrational frequencies	4

Z

zeólitas, cálculos DFT, isobutano, metano, reação de troca, complexo de adsorção	204
zeólitas, cálculos DFT, isobutano, metano, reação de troca, reação de nitratação	205
ZnO, DFT, varistor, wurtzita, CRYSTAL	37
ΔCEBE, si , DFT, cyclohexanes	122

Keywords

A

isotopic dipole moment, vibrations	345
: INDO/S, AM1, DFT, phthalocyanine, porphyrin, photodynamic therapy	340
: Nanotubes, semi-empirical, homo-lumo, huzinaga	347
absolute shielding constant, shielding anisotropy, XZP basis sets, HF and MP2 calculations	152
Absorption effects, electron scattering, hydrogen sulphide, cross sections	59
antimalarials, chalcones, electronic structure, molecular modeling	343
ArnH ₂ O van der Waals complexes, Molecular dynamics	197
arsenic, gibbsite, adsorption, DFTB	10
Artemisinin, Hemin, Heme, DFT, Malaria	119
atomic multipoles, QTAIM, CHELPG charges, electrostatic interaction, electrostatic potentials	33

B

b-Cyclodextrin, Caffeine, Monte Carlo Simulation, DICE program	316
b-cyclodextrin, Inclusion complex; Megazol, Chagas' disease, Nuclear magnetic resonance, Molecular Dynamics	289
Benchmarking, Gaussian, NWChem, PCA, Bibliotecas	281
Benzazepines, Chemometric methods, ab initio methods	39
Bergenin, DFT, oxidant activity	3

C

C ₂ H ₅ OH, energetic, transition state	216
Carbon monoxide, adsorption energies, DFT, impurities, cobalt cluster	140
Carbon monoxide, adsorption energies, DFT, impurities, cobalt cluster	141
CH ₃ OH, energetic, transition state	310
Conformational population, ab initio, thermal energies, hindered rotation	285
contracted basis set, CCSD(T), relativistic effect	22
cross section, elastic scattering, amino acid, independent atom model	219
Cyclodextrins, Molecular Tube, Binary Numbers	212

D

DFT, adiabatic correction, isotopic dipole moment	280
DFT, bonding interactions. EDA, CDA, iron carbonyls	154
DFT, cobalt, chemical speciation	2
DFT, electrostatic potentials, hydantoin, crossed aldol condensation	69
Dispersion, van der Waals, London forces, QM/MM, ab-initio molecular dynamics	350
DZP basis set; K to Zn; BP86 and B3LYP functionals; molecular properties	57

E	
<hr/>	
excited states, multi-reference calculations, CFC, ozone	324
F	
<hr/>	
First hyperpolarizability, porphyrin derivatives, HRS, DFT, PM6	330
G	
<hr/>	
Generalized Simulated Annealing, Mínimo Absoluto, Prova de Convergência	358
graphene, Au nanoparticles, electronic structure of materials	93
H	
<hr/>	
Hybrid semiconductors, organic, inorganic	331
Hydrophobicity, Local Anesthetics, Molecular Modeling, Molecular Dynamics.....	363
I	
<hr/>	
Infrared spectra, Intercalation, Cluster models, Water, Kaolinite.....	179
Infrared spectra, Intercalation, Cluster models, Formamide, Kaolinite	180
Inorganic Nanotubes, strain energy, DFTB, aluminosilicate, XRD, electronic properties	19
Inverse Problems, Consecutive Kinetics.....	198
Inverse Problems, Quantum Scattering	86
IRMOF, link, internal rotational barrier, conformational analysis, ONIOM	43
Isotopic Dipole Moments, Water Clusters, DFT	312
K	
<hr/>	
Kaempferol, Sequential Monte Carlo/quantum mechanical approach, Solvent effects, Absorption spectrum	36
L	
<hr/>	
Linkage isomers, FT- infrared spectrum, DFT:B3LYP/6-311G (d).....	209
Local Anesthetics, DPPC, Molecular Modeling, Molecular Dynamics.	319
Lutetium, Nuclear Quadrupole Moments, Electric Field Gradients, Diatomic Molecules.....	77
M	
<hr/>	
Malaria, Artemisinin, Mechanism of action, DFT, 1,5 hydrogen transfer	118
Maleimide, Vibrational spectrum, Ab Initio	105
Metallic film, Molecular dynamics, Nanoparticles, Silver clustering, Silver diffusion.....	277

Molecular Dynamics Simulations, Trypanosoma cruzi, Cruzipains 1 and 2 and Cysteine Proteases	278
Molecular dynamics, homology modeling, protein-protein interactions, VEGF, angiogenesis.Introduction	186
Molecular dynamics, ionic liquids, polymer electrolytes.....	308
momentum representation, particle in the box.	128
Monte Carlo methods, Langmuir films, stearic acid, surface pressure, surface area, relaxation.....	355

N

Nanotubes, SnO ₂ , clusters, semiempirical methods	348
nucleic acid bases, electric properties, AXZP basis sets, HF and DFT calculations	87

O

Oligofluorenes, Quantum chemical methods, UV spectra	82
optical rotation, density functional theory, Gaussian basis sets.....	15

P

PLA ₂ ; phenolic compounds; molecular modeling	320
polarons, bipolarons and photo-excitations.....	178
Polymerization ,Catalysts, Conceptual DFT, Dual Descriptor.....	364
Protein Thermal Diffusion, Signaling, Folding Stability, Thyroid Hormone Receptors, Nuclear Receptor.....	182
Protoimogolite, Imogolite, SCC-DFTB, M.O. and geometry optimization	20

Q

quantitative structure-activity relationships, qsar, software.....	357
--	-----

R

Ruthenium nitrosyl complexes, cyclam, AIM, NBO, and energy decomposition analysis EDA120	
--	--

S

Self Assembly, Cyclodextrins, Basis Set.....	115
Sparkle model, lanthanide complexes, semiempirical, AM1, PM3.....	230
stretching frequencies, ab initio, chemometric techniques.....	108

W

Water dynamics, biomolecules, carbohydrate solutions, hydrogen bonding dynamics 183

X

xenon fluorides, noble gas compounds, relativistic effects,
four-component methods, anharmonicity 78

- Chem. Rev. 2005 ("El-Sayed") → Formas de não.