

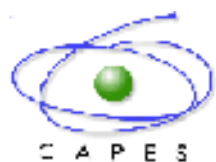
XIII SBQT 2005

XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica

LIVRO DE RESUMOS

São Pedro, 20 a 23 de Novembro de 2005

Apoio:



Podemos considerar que os nossos eventos começaram em 1979, quando foi realizado o primeiro encontro de químicos teóricos nas dependências do CBPF, no Rio de Janeiro, que deu origem ao I SBQT em 1981 e daí por diante, há cada dois anos, até este momento em que realizamos o XIII SBQT. Ao longo desse tempo o evento consolidou-se como um dos mais importantes da ciência brasileira, atingindo um reconhecimento internacional, comprovado pelas publicações em periódicos qualificados como o THEOCHEM (do VI ao X SBQT) e o IJQC (a partir do XI SBQT). Desde suas primeiras edições o SBQT tem mantido um caráter interdisciplinar, com presença constante de químicos e físicos, mas também de biofísicos, bioquímicos, cientistas de materiais, etc. Também merece ser destacado o crescimento do número de participantes, de 50 na primeira edição para entre 300 e 400 nas edições mais recentes, distribuídos por diversas unidades da federação. No início, as atividades de química teórica praticamente se concentravam em seis instituições, sediadas em quatro estados, atualmente chegamos a cerca de 50 instituições que se distribuem em todas as regiões do País, 18 estados estão sendo representados.

Neste ano estamos realizando o XIII SBQT com a expectativa de receber cerca de 340 participantes. Como nos anos anteriores, estamos contando com o apoio das agências de fomento, nacionais (CNPq e CAPES) e estaduais (FAPs). Como novidade iniciamos um contato com a American Chemical Society, que está também divulgando e apoiando parcialmente o evento para participantes norte-americanos e irá oferecer financiamento para que o autor do melhor trabalho participe da sua próxima reunião. Também estamos realizando o evento em um novo local, esperamos que todos se sintam bem durante a estada aqui. Bem vindos, bom trabalho e muitos contatos proveitosos.

Comissão Organizadora:

Prof. Hélio Anderson Duarte (Universidade Federal de Minas Gerais)
Prof. Joaquim Delphino da Motta Neto (Universidade Federal do Paraná)
Prof. José Walkimar de Mesquita Carneiro (Universidade Federal Fluminense)
Profa. Kaline Rabelo Coutinho (Universidade de São Paulo)
Prof. Nelson Henrique Morgon (Universidade Estadual de Campinas)
Prof. Ricardo Gargano (Universidade de Brasília)
Prof. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama (Universidade Federal de Pernambuco)

Comissão Local (Universidade Federal de Pernambuco):

Prof. João Bosco Paraíso da Silva
Prof. Willian Ricardo Rocha
Prof. Ricardo Luiz Longo
Prof. Marcelo Zaldini Hernandes

XIII SBQT **2005**

XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica

Palestra de Abertura

Química Quântica e Modelagem Molecular em Perspectiva

Sylvio Canuto*

Instituto de Física
Universidade de São Paulo
CP 66318, 05315-970 São Paulo, SP.

Química quântica surgiu naturalmente como uma extensão da mecânica quântica aplicada a sistemas de interesse químico, sejam átomos, moléculas ou agregados. Suas primeiras aplicações mostraram que se tinha à disposição uma ferramenta teórica de enorme valia. Já em 1929 Hylleraas resolveu o átomo de He com uma precisão numérica extraordinária, introduzindo coordenadas intereletrônicas. Essa mesma técnica aplicada por James and Coolidge para a molécula de H₂ tinha uma precisão que contestou resultados experimentais. Infelizmente, esse método não é factível para átomos e moléculas com um número qualquer de elétrons. Assim, a utilização do método de Hartree-Fock, especialmente após a formulação matricial introduzida por Roothaan ganhou ímpeto e grande preferência. Hartree-Fock é um método importante e forma o ponto de partida para a introdução de efeitos de correlação eletrônica, numa partição proposta por Löwdin. Grandes desenvolvimentos posteriores incluem métodos multiconfiguracionais e, mais recentemente, Funcional da Densidade. Pode-se dizer que a metodologia para estudar sistemas moleculares isolados é muito bem desenvolvida.

Nas últimas duas décadas houve um despertar acentuado sobre a necessidade de se estudar propriedades, espectroscopia e reatividade de moléculas em meio líquido, onde a maioria dos experimentos são realizados. Diversas reações moleculares de interesse biológico são exclusivas do meio aquoso. Assim, aliado ao extraordinário desenvolvimento de recursos computacionais, tanto em hardware quanto em software, assistimos a um grande avanço no estudo de moléculas interagindo com um meio, em particular, um meio líquido. A combinação de química quântica e mecânica estatística tem sido muito promissora nesse sentido. Nesta apresentação discutiremos brevemente o desenvolvimento da química quântica e da modelagem molecular e como ele leva naturalmente ao estudo de sistemas mais complexos como líquidos moleculares, efeitos de solvatação, efeitos solvente, problemas biomoleculares, etc. Em especial, apresentaremos também resultados recentes obtidos em nosso laboratório. Entre esses exemplos destacaremos solvatação diferencial, efeitos de solvente em espectroscopia, papel das ligações de hidrogênio e efeito hidrofóbico.

* canuto@if.usp.br
<http://macbeth.if.usp.br/~canuto/>

XIII SBQT **2005**

XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica

Palestras Plenárias

**Stressed-Out Materials:
Learning From Failure From the Bottom Up**

Emily A. Carter¹

e-mail: eac@princeton.edu

1 – Department of Mechanical and Aerospace Engineering & Program in Applied and Computational Mathematics, Princeton University, Engineering Quadrangle, Princeton, New Jersey, 08544-5263, USA

Mechanical properties of materials are affected not only by macroscopic external loads, but also by chemical reactions, typically at surfaces and interfaces. For example, impurities in metals often coalesce at grain boundaries, leading to weakening of the sample under stress. Atmospheric chemical corrosion is another example that, when combined with external loads, leads to stress-corrosion cracking. These are inherently multiscale phenomena, where the chemistry occurring at the atomic scale profoundly affects the mechanical properties at the micron to millimeter scale. While ideally characterization of the events involved should be obtained from experiments, in situ characterization is difficult or in many cases not yet possible. Given this situation, it is useful to explore what computer simulation techniques can do to help characterize such phenomena.

We are developing two basic strategies of quantum-mechanics-based multiscale modeling, which differ in the way in which the coupling between length scales is accomplished. Either one generates atomic scale information in advance, which then is used to provide the constitutive laws that determine the materials response at the higher length scale (microns to mm), or one directly couples both scales, where on-the-fly the needed information from the atomic scale is provided to the macroscopic model, which in turn provides real-time feedback to the atomic scale. Thus far, we are coupling various forms of the quantum mechanical first principles method known as density functional theory (DFT) at the atomic scale to a finite-element-based continuum mechanics description of the coarser scales. The goal is to develop such simulation tools to the point of where they confer *predictive* capability onto engineering models of materials response.

PL03

Predicting and Understanding Chemical Bonding with Electron Propagator Theory

J. V. Ortiz *

Department of Chemistry
Kansas State University
Manhattan, Kansas 66506–3701

Brazilian Theoretical Chemistry Conference
November, 2005

Abstract

In contrast to the qualitative notions of structure and bonding that are inculcated in all levels of chemical education, contemporary computational methodology concentrates on the determination of molecular properties through approximate wavefunctions and energies or through the employment of density functional models, both of which seem to obliterate the explanatory significance of simple ideas that relate structure, energetics, reactivity and spectra. This apparent conflict between predictive power and interpretive economy may be resolved by electron propagator theory, which offers a rigorous and systematic apparatus for *ab initio* calculations while retaining the clarity of orbital concepts. In this approach, correlated electron binding energies, Dyson orbitals and effective potentials are the rigorous generalizations of familiar constructs. The success of these methods in the accurate prediction of ionization energies and electron affinities will be illustrated with several examples from biological, inorganic and physical chemistry that also yield concise lessons about chemical bonding.

This work is supported by the National Science Foundation.

*ortiz@ksu.edu

PL04

Accurate potentials and quantum dynamics of reactive molecules

A.J.C. Varandas

Departamento de Química, Universidade de Coimbra

3004-535 Coimbra, Portugal

e-mail: varandas@qtvsl1.qui.uc.pt

Keywords: potential energy surfaces, quantum dynamics, non-adiabatic effects

The talk covers two topics. The first focuses on adiabatic reactive scattering using global double many-body expansion (DMBE) potential energy surfaces that accurately mimic high-level *ab initio* calculations. Specifically addressed are the $\text{H} + \text{H}_2^+$ and $\text{N}(^2D) + \text{H}_2$ reactions which we have recently studied by time-dependent quantum wave-packet methods. The first can be a prototype of a van der Waals reaction if evolving on the potential energy surface for the lowest triplet state of H_3^+ which is only weakly bound. Because such a surface shows a conical intersection at geometries with D_{3h} symmetry, the $\text{H} + \text{H}_2^+$ reaction is also the simplest test ground for the geometrical phase effect which cannot in principle be ignored when the dynamics of the nuclei is constrained to a single adiabatic sheet of the H_3^+ twofold Jahn-Teller manifold. The $\text{N}(^2D) + \text{H}_2$ reaction is a prototype of an insertion process that occurs on a potential energy surface with a deep well. Accurate quantum dynamics calculations are then difficult to converge due to the large number of open channels involved. For this reaction, we report both coupled-states and close-coupling calculations, and compare the results obtained with data from other sources. The second topic refers to non-adiabatic effects in dynamics by focusing on calculations carried out recently for the $\text{D} + \text{H}_2$ reaction using the popular DMBE potential energy surface for tri-hydrogen. Two time-dependent quantum dynamics approaches are compared: one uses only the lowest adiabatic sheet obtained by diagonalizing the 2×2 potential matrix, while the other employs both coupled diabatic sheets. Our results show that non-adiabatic effects explain at least in part the disagreement between theory and experiment in the state-resolved excitation functions recently reported by Zare and coworkers. We conclude with a survey of continuing challenges and planned work.

Coupled Electron-Ion Monte Carlo Simulations.

David M. Ceperley^{1*}, and Carlo Pierleoni².

1. *University of Illinois Urbana-Champaign, USA* (ceperley@uiuc.edu)
2. *Universita L'Aquila, ITALY*

Quantum Monte Carlo (QMC) methods are the most accurate and general methods for computing total electronic energies. However, in general, they have been limited to temperatures greater than 5000K, or to zero temperature. In recent years, we and others have been working on methods that utilize the Born Oppenheimer approximation to allow simulations coupling the correlated quantum systems and a system of ions. Such an algorithm could allow the sort of progress which occurred when Car and Parrinello coupled local density functional theory with molecular dynamics of ions. Using quantum Monte Carlo[3], one estimates the Born-Oppenheimer energy change which is then used in a Monte Carlo simulation of the ionic degrees of freedom. The usual acceptance probability is modified to eliminate the bias caused by noise in this energy difference, allowing more noisy estimates of the energy difference and reducing the sampling time of the electronic degrees of freedom. We use both trial wave functions that depend analytically on the ionic coordinates, as well as those from a band structure calculation of the actual ionic coordinates. Reptation MC is used for accurate calculation of the BO energy Differences [1]. The quantum effects of the ionic degrees of freedom and the boundary conditions on the phase of the wavefunction can be integrated over with a modest increase in computational effort.

We have performed simulations of dense hydrogen down to temperatures of 300K. Our results show features of the phase diagram qualitatively different than that computed using DFT.

1. C. Pierleoni and D. M. Ceperley, *ChemPhysChem*, December 2004, physics/0501013.
2. C. Pierleoni, D. M. Ceperley and M. Holzmann, *Phys Rev. Letts.* **93**, 146402: 1-4 (2004).
3. D. Ceperley, M. Dewing and C. Pierleoni, in *Bridging Time Scales: Molecular Simulations for the Next Decade*, eds. P. Nielaba, M. Marechal.

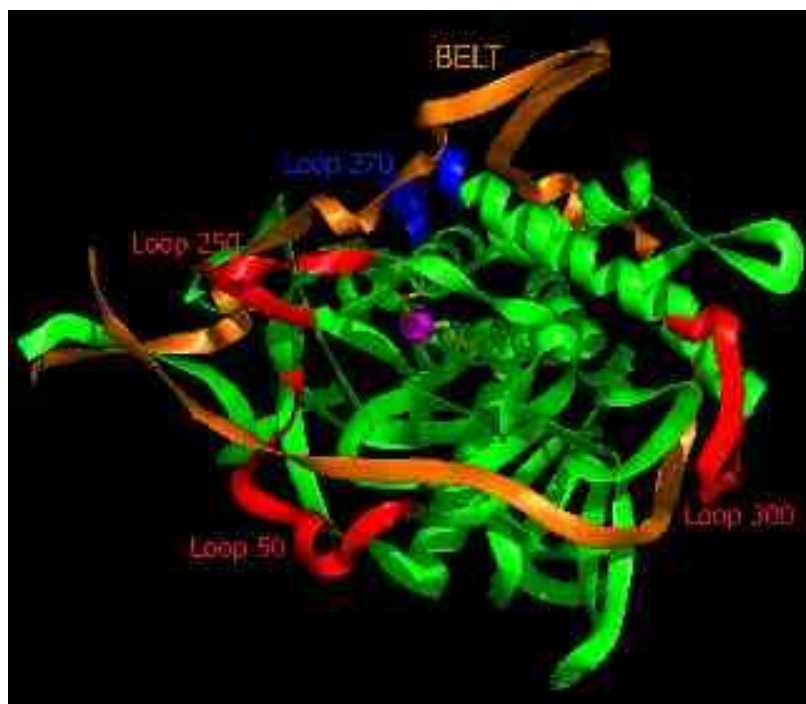
Dynamics and inhibition of botulinum neurotoxins

James M. Briggs*, Tarek Mahfouz (PG), Fu Wei (PQ)

Department of Biology and Biochemistry, University of Houston, Houston, TX 77204-5001
e-mail: jbriggs@uh.edu

Keywords: *Molecular modeling, drug design, botulinum neurotoxins*

Botulinum neurotoxins are the most poisonous protein toxins known. Due to their high toxicity they have been targets for use as a biological warfare agent. Importantly, no drug currently exists to inhibit the activity of this lethal neurotoxin. The goals of this project are to elucidate aspects of the mechanisms of action of this fascinating family of bacterial toxins, and ultimately to design counter-measures to defend against their nefarious use. Molecular dynamics simulations have been used to elucidate the mechanism of a required pH-dependent conformational change and to design mutant forms of the toxin that should be incapable of intoxication. The toxin's catalytic domain is a highly specific zinc metalloprotease which cleaves SNARE proteins that are required for neurotransmitter release at cholinergic neuromuscular junctions thus blocking neurotransmitter release, leading to flaccid paralysis and potentially death via suffocation. In this study, a receptor-based approach was adopted to develop a dynamic pharmacophore model for inhibitors of the botulinum neurotoxin serotype A catalytic domain. The model was designed to target groups in the active site essential for the proteolytic activity of the toxin's catalytic domain. The model contained four pharmacophore features supplemented by 12 exclusion volumes. The model was used to screen 3D chemical databases for candidate inhibitors and was successful in identifying active lead inhibitors.



Ab initio theory and on-the-fly dynamics: the photochemistry of the C=C bond and excited-state proton transfer

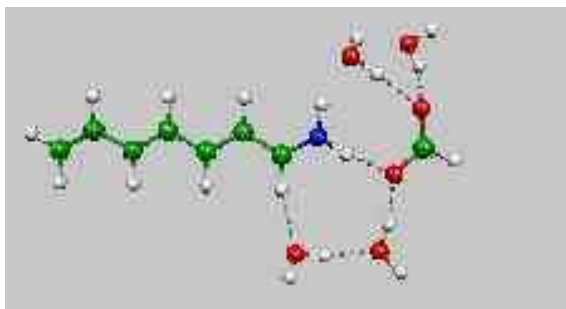
Hans Lischka¹ (PQ)

¹Institute for Theoretical Chemistry, University of Vienna, Währingerstrasse 17, 1090 Vienna, Austria. (hans.lischka@univie.ac.at)

Photodynamics, π -bonds, excited-state proton transfer.

The theoretical treatment of the photodynamics of molecular systems is very challenging. One major problem is the computation of excited-state surfaces since the required wave functions have a complicated multireference structure and conical intersection will occur at which the fundament of Quantum Chemistry, the Born-Oppenheimer, is breaking down. Quantum dynamics calculations are limited to a few internal degrees of freedom and usually require the pre-computation of the energy surface. Therefore, as an alternative, classical on-the-fly surface-hopping dynamics calculations can be performed.

In the present contribution the possibilities of combining analytic gradient/nonadiabatic coupling-vector facilities with surface-hopping dynamics will be presented for two classes of compounds. In the first one the photodynamical properties of ethylene and a selected set of molecules containing polar C=C bonds (silaethylene, fluorethylene and formiminium cation) will be treated. In these investigations the progress in terms of analytic multireference configuration interaction (MR-CI) gradients and nonadiabatic couplings based on the COLUMBUS program system will be used. The scope of extension to larger molecular systems, in particular to protonated Schiff bases, will be discussed. One of the most challenging tasks is the inclusion of environmental effects, which play a crucial role for the photodynamics of retinal. Based on the work of Sugihara et al. (J. Phys. Chem. B **108**, 3673 (2004)), a simple model for the Glu113 residue has been developed using formiate interacting with four water molecules:



In the next steps QM/MM approaches will be developed for the simulation of the photochemical cis-trans isomerization of protonated Schiff bases in a protein environment as compared to solution.

In the second class of examples excited-state proton transfer for 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole and 10-hydroxybenzoquinoline were investigated using the TDDFT methodology. In this case nonadiabatic coupling terms are not available, but interesting conclusions can be drawn already from the dynamics on one excited-state energy surface.

(FWF, CNPq,)

PL08

THE QUANTUM MECHANICAL BASIS OF CONCEPTUAL CHEMISTRY

Richard F. W. Bader

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

An experimentalist approaching theory for an understanding of conceptual chemistry that can be related to measurable properties, focuses on the electron density distribution. One finds in the topology of the electron density the definition of an atom, of the bonding between atoms and of the boundary condition for the extension of quantum mechanics to an open system – to an atom in a molecule. This talk describes this approach, as it evolved from the failure of existing models to a study of molecular charge distributions and of how these studies resulted in the extension of quantum mechanics to an open system using the action principle.

Experimentos Computacionais com o Método Monte Carlo Quântico Aplicado em Cálculos de Estrutura Eletrônica

Rogério Custódio* (PQ)

Instituto de Química, Unicamp, Barão Geraldo, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brasil* - roger@iqm.unicamp.br

Palavras-Chaves: *Monte Carlo Quântico, Teoria de Matriz Densidade, Estrutura Eletrônica.*

Aplicações do método Monte Carlo Quântico (MCQ) no cálculo de propriedades atômicas, moleculares, macromoleculares e sólidos vem sendo realizadas com sucesso nos últimos anos. O método considera o uso de processos estocásticos e dois dos mais populares são conhecidos como Monte Carlo Quântico Variacional (MCV) e de Difusão (MCD). Enquanto o primeiro utiliza-se de médias em um espaço de configurações de propriedades locais, o segundo corresponde à solução da forma integral da equação de Schrödinger dependente do tempo.

Dois algoritmos essenciais para o desenvolvimento das simulações para qualquer dos métodos são o algoritmo de Metropolis e o de Fokker-Planck. Ambos são utilizados para mapear o espaço de configurações em regiões de maior probabilidade e aumentar a eficiência das simulações. No caso das simulações de férmions os algoritmos devem considerar uma condição adicional que corresponde às propriedades nodais da função de onda proveniente de métodos convencionais de estrutura eletrônica e utilizada como função guia durante as simulações. Estas propriedades nodais afetam a amostragem do espaço de configurações através do algoritmo de Metropolis, a determinação de um gradiente da função de onda utilizada no processo de Fokker-Planck e, em alguns casos, na determinação da própria propriedade local a ser determinada, tal como a energia eletrônica. Deve-se chamar a atenção para o fato de que na determinação da energia eletrônica de um sistema, ao contrário dos métodos de estrutura eletrônica convencionais, a etapa determinante dos cálculos MCQ está na obtenção da componente de energia cinética.

Para determinar a média de propriedades que dependam da função de onda guia utiliza-se uma aproximação que consiste em descrever arranjos eletrônicos através de um determinante de Slater contendo apenas elétrons com spin a , um determinante de Slater para spin b e um terceiro termo correspondendo a um fator de correlação, ou seja: $\Psi = \Psi_\alpha \Psi_\beta \Psi_\mu$. Este recurso permite determinar valores reais para propriedades durante a simulação eliminando as funções de spin. Embora os resultados sejam de excelente qualidade para diversas aplicações no estado fundamental esta aproximação pode violar a anti-simetria da função de onda e o princípio de indistinguibilidade eletrônica.

Nesta apresentação será abordada uma representação alternativa como função guia para as simulações que corresponde ao uso de matriz densidade integrada nas coordenadas de spin. Esta alternativa resgata questões relacionadas à anti-simetria e indistinguibilidade eletrônica e tem permitido a aplicação do método em cálculos de propriedades no estado excitado. Exemplos de aplicação relacionados à ionização de valência e de caroço ou de energias de excitação para sistemas simples tem sido testados, demonstrando que o método é estável e permite o uso do método em uma condição raramente explorada pelo método MCQ convencional. Os inconvenientes atuais da matriz densidade para explorar sistemas moleculares grandes ou sólidos estão na necessidade de desenvolvimento de algoritmos eficientes que permitam a sistematização do cálculo da matriz densidade e de propriedades locais que dependam explicitamente da mesma.

(Fapesp, CNPq)

XIII SBQT **2005**

XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica

Palestra de Encerramento

PL10

Novos Modelos Semi-Empíricos para o Cálculo de Biomoléculas, Nanoestruturas e Complexos de Lantanídeos.

Alfredo Mayall Simas (PQ)

simas@ufpe.br

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

Palavras-Chaves: *Sparkle/AM1, RM1, semi-empírico.*

Neste início de século, estamos vivenciando as primeiras manifestações de uma época em que sistemas moleculares com centenas de milhares de átomos serão rotineiramente tratados quanticamente com métodos semi-empíricos. Começam a surgir na literatura cálculos de orbitais moleculares completos de sistemas como conjuntos de proteínas, DNA, polissacarídeos, etc., levando inclusive à identificação de sítios ativos de enzimas pela localização de seus orbitais de fronteira. Isso se tornou possível com o surgimento de métodos de escalonamento linear para métodos semi-empíricos, como o MOZYME em 1996 e o LocalSCF em 2004, onde tanto o tempo de processamento e a memória de computador necessários ao cálculo aumentam, ambos, na proporção do número de átomos do sistema.

Com o escalonamento verdadeiramente linear dos métodos semi-empíricos, surge também a real possibilidade de combinação dos mesmos com técnicas de dinâmica molecular ou Monte Carlo, com vistas ao estudo de reações químicas em meio condensado, normalmente restritas ao cálculo de propriedades físicas devido à dificuldade de a mecânica molecular descrever de forma suficientemente genérica e exata a quebra e a formação das ligações químicas. Porém, os modelos semi-empíricos existentes para o cálculo de orbitais moleculares ainda precisam ser aperfeiçoados, pois ainda não possuem o nível de exatidão desejável para um uso mais efetivo e conseqüente, do ponto de vista químico, das técnicas de escalonamento linear já disponíveis.

Neste sentido, apresentaremos dois novos modelos semi-empíricos desenvolvidos recentemente em nossos laboratórios: o RM1, *Recife Model 1*, para moléculas orgânicas, biomoléculas e nanoestruturas e o modelo Sparkle/AM1 para complexos de lantanídeos.

A capacidade de prever com exatidão as geometrias dos poliedros de coordenação de complexos de íons lantanídeos é central para o projeto de ligantes capazes de formar compostos de coordenação estáveis e com o objetivo de obter uma elevada transferência de energia dos ligantes para os íons metálicos e, em seguida, uma intensa emissão de luz. O modelo Sparkle/AM1, que recentemente definimos e parametrizamos para Eu(III), Gd(III) e Tb(III) [Freire, Rocha e Simas, *Inorg. Chem.*, **44**, **2005**, 3299], apresenta agora um nível de exatidão na determinação da geometria dos poliedros de coordenação destes compostos supramoleculares comparável ao dos melhores métodos *ab-initio*/ECP atualmente utilizados, com a vantagem de ser milhares de vezes mais rápido. Assim, por exemplo, o modelo Sparkle/AM1 torna viável o projeto teórico de dispositivos moleculares conversores de luz a partir de uma classificação, quanto ao potencial luminescente, de estruturas de complexos de íons lantanídeos visualizadas variando os ligantes e seus substituintes de forma combinatória.

Apresentaremos nosso modelo RM1 para moléculas orgânicas, biomoléculas e nanoestruturas, inicialmente parametrizado para H, C, N, O, P, S, F, Cl, Br e I. A escolha deste conjunto inicial de átomos deveu-se a que a ampla maioria de todas as moléculas de importância para a vida é formada a partir de apenas seis átomos: C, H, N, O, P e S; e que ao se acrescentar a este o conjunto dos halogênios, passa-se também a poder construir a maioria das moléculas de relevância para a pesquisa farmacêutica.

Daremos a conhecer todos os principais conceitos e aproximações do RM1 e também todas as etapas de sua parametrização, partindo da construção do banco de dados de propriedades, escolha das técnicas de minimização de funções respostas definidas em hiper-superfícies de centenas de dimensões, testes dos parâmetros ajustados e validação estatística. O modelo RM1 apresenta, em média, exatidão superior à dos modelos AM1, PM3 e PM5, tomando-se como base as propriedades experimentais disponíveis das 1775 moléculas que utilizamos como conjunto de referência.

Juntamente com as técnicas MOZYME e LocalSCF de escalonamento linear, o RM1 pode ser usado para o cálculo químico quântico de biomoléculas e nanoestruturas com centenas de milhares de átomos.

(Instituto do Milênio de Materiais Complexos, CNPq, Cenapad/SP)

XIII SBQT **2005**

XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica

Resumos dos Painéis

001

Chemical Speciation of Mn(II) in Aqueous Solution – A Density Functional StudyHeitor Avelino De Abreu (PQ), Luciana Guimarães (PG) and Hélio Anderson Duarte (PQ)
heitor@netuno.qui.ufmg.br

Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica – GPQIT – Departamento de Química ICEX – Universidade Federal de Minas Gerais, 31.270-901 – Belo Horizonte – MG – Brasil

Keywords: *Manganese, DFT, chemical speciation.*

The chemical speciation of manganese is quite important due to its biological activity. Manganese is a trace element known to activate many enzymes involved in metabolic processes. Mn is needed for protein and fat metabolism, healthy nerves and a healthy immune system as well as it is needed for blood sugar regulation. Mn is one of the key elements for enzymes in energy production and it increases the level of antioxidative protection. Therefore, Mn is also called “cell-protector”, because it increases the level of Mn-superoxide dismutase, which results in a decrease of free radicals. Manganese is involved in the metabolism of vitamins B1 and E and it is required for normal bone growth or for avoiding clotting defects¹. Hence, it is of great importance to know the Mn species that are present in aqueous medium in order to better understand its behavior.

Geometry optimization of various hydroxo (-OH) and hydrous (H₂O) species of Mn(II) have been performed in this work with density functional theory (DFT). The BP86, BLYP and PBE exchange-correlation functionals and different basis sets have been used. Structural parameters are in good agreement with experimental available values, as well as, the energy differences between the different electronic state. We have studied the [Mn(OH)_x(H₂O)_{6-x}]^{2-x} species and the most stable forms are represented in Figure 1. All the possible state multiplicities were studied (S = 1/2, 3/2 and 5/2). The ground state of all species is a sextet, as it is expected.

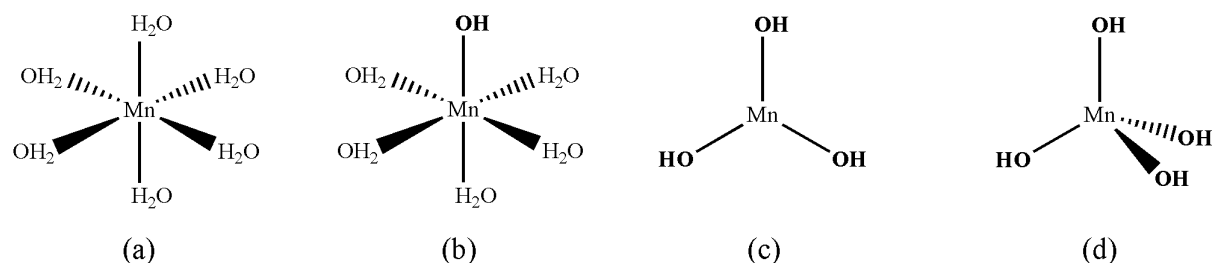


Figure 1 – The most stable hydroxo/hydrous species of Mn(II) studied in this work.

It is interesting to note that the species formed from the third deprotonation process (Figure 1c) has no water coordinated to it, showing a trigonal planar geometry. These structures were confirmed to be true minima energy points performing vibrational calculations. PCM/UAHF calculations were performed in order to determine the solvation energy of the species. A next step in this work is to evaluate the pKa of the deprotonation process according to the loss of a proton of a water molecule forming a hydroxo group.

The distance Mn-OH₂ in [Mn(H₂O)₆]²⁺ found here is 2.211 Å while experimental data shows a distance equal to 2.175 Å². The distance Mn-OH in [Mn(OH)(H₂O)₅]⁺ found here is 1.967 Å while in a previous work they have found it to be equal to 1.870 Å² when considering a first shell of solvation with 12 water molecules.

The theoretical estimate of the pKa of the [Mn(H₂O)₆]²⁺ species will be discussed.

References:

- 1 – Michalke, B., *Journal of Chromatography A*, 1050 (2004), 69-76.
- 2 – Li, J., Fisher, C. L., Chen, J. L., Bashford, D. and Noodleman, L., *Inorganic Chemistry*, 35 (1996), 4694-4702.

Acknowledgments: Millenium Initiative: Water-A Mineral Approach (PADCT/CNPq), CNPq, CAPES e FAPEMIG.

002

CONFORMATIONAL AND VIBRATIONAL STUDY OF DI-N-BUTYL AND DI-SEC-BUTYLPHOSPHONATES BY MM (MONTE CARLO)/QM (HF AND DFT) METHOD

Alexandre N. M. Carauta(PQ)^{*}, Claudio A. Téllez S.(PQ) and José W. de M. Carneiro(PQ)

(^{*}) Corresponding author. E-mail: ancarauta@uol.com.br.

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-150, Niterói – RJ, Brazil

KEYWORDS: dialkylphosphonates, vibrational spectra, MM/QM.

Full band assignment of the vibrational spectra of dialkylphosphonate compounds is not a trivial task due to the high degree of coupling among the several vibrational modes.

In this work a conformational search of the di-n-butyl (DNB) and di-sec-butylphosphonates (DSB) (Figure1) using the Merck Molecular Force Field (MMFF) and MONTE CARLO techniques was realized followed of geometry optimization and calculation of the vibrational spectra by quantum mechanics methodology (AM1, RHF/6-31G* and B3LYP/6-31G*), in order to aid experimental assignments.

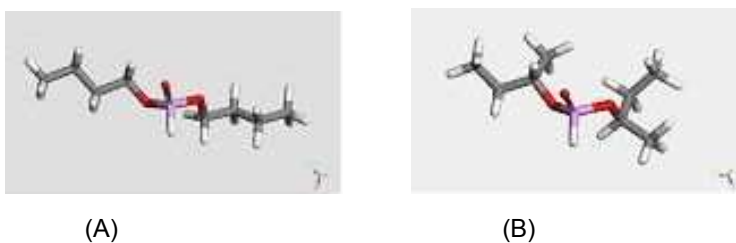


Figure 1.: (A) DNB. (B) DSB.

Some selected calculated frequencies (cm^{-1}) are given below:

Mode*	DNB				DSB			
	Exp	B3LYP	HF**	AM1**	Exp	B3LYP	HF**	AM1**
$\nu(\text{P-H})$	2419	2483	2396	2425	2434	2499	2452	2463
$\nu(\text{P=O})$	1259	1292	1274	1317	1270	1304	1245	1293
$\nu_{\text{as}}(\text{POC})$	1019	1046	839	962	1022	1049	957	1052
$\nu_{\text{s}}(\text{POC})$	820	842	801	896	819	841	789	849
$\delta(\text{HPO})$	985	1011	995	1079	992	979	1040	986
$\delta(\text{POC})$	470	490	472	430	472	490	435	519
$\delta(\text{O=PO})$	406	417	393	324	396	417	338	359

*approximated assignment

**values scaled by (AM1) and (HF)

The energy difference between conformers 1 and 2 of both compounds is very small (smaller than 1.00 kcal/mol). These conformers differ only by rotation of a methyl group, this being the reason for the small energy difference.

With the calculated bands it was possible to obtain an accurate description of the vibrational spectra in the region of $1200\text{-}850\text{ cm}^{-1}$, which is usually a complicated region. The $\nu_{\text{asym}}(\text{POC})$ and $\nu_{\text{sym}}(\text{POC})$ vibrational modes could also be assigned.

REFERENCES:

- [1] Alexandre N. M. Carauta, Claudio A. Téllez S., V. de Souza and E. Hollauer, Spectrochim. Acta A 60 (2004) 41.
- [2] Alexandre N. M. Carauta, Claudio A. Téllez S. and José W. M. Carneiro, Int. J. of Quantum Chem., 103, (2005) 763.

RELAÇÕES QUANTITATIVAS ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADES NO ESTUDO DE INIBIDORES DE CORROSÃO

Alexandre N. M. Carauta (PQ)¹, Elizandra C. S. Elias (PG)², Priscila de O. Menechini (PG)², José W. de M. Carneiro (PQ)¹, Erika C. A. N. Chrisman (PQ)², Carlos J. B. M. Jóia (PQ)³, Ilson P. Baptista (PQ)³, Sandra V. Lopez (PQ)³, Peter R. Seidl (PQ)² e Sonia M. C. de Menezes (PQ)³.

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

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

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

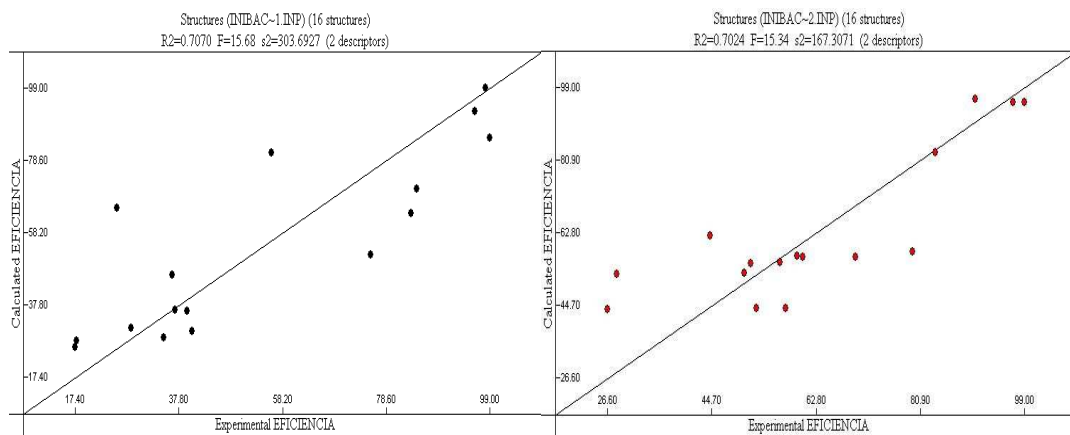
3. CENPES – PETROBRÁS.

PALAVRAS-CHAVES: inibidores de corrosão, MM/QM, QSPR.

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

Este trabalho tem por objetivo relacionar o potencial de inibição de corrosão de uma série de compostos orgânicos, com reconhecida atividade inibidora, com parâmetros estruturais moleculares a fim de tentar compreender o mecanismo molecular da inibição de corrosão.

Um conjunto de 16 compostos com variada atividade inibidora, entre eles, aminas, álcoois insaturados, derivados piridínicos e de enxofre, foi submetido a cálculos MM/QM (Monte Carlo – MMFF/AM1) para obtenção dos parâmetros estruturais (descritores). Os valores experimentais para eficiência de inibição foram obtidos seguindo a metodologia descrita por Jóia et al., em [1] para dois tipos diferentes de aços. Para o desenvolvimento sistemático das equações multilíneas QSPR foi utilizado o método Heurístico.



(A) (B)

Figura 1 – Melhor correlação obtida para (A) o Aço1 e (B) o Aço2.

As melhores correlações obtidas com 2 descritores apresentaram R^2 maior que 0,70, (Aço1 – $R^2 = 0,7070$ e Aço2 – $R^2 = 0,7024$), o que representa um R maior que 0,80. Estes resultados revelam um bom modelo QSPR com correlações confiáveis e relevantes.

Uma análise dos melhores descritores encontrados sugere que o processo de quimissorção parece ser o mais importante. Os descritores relativos ao cálculo mecânico-quântico da distribuição da carga nas moléculas são preponderantes, pois aparecem em quase todas as correlações, principalmente para o AÇO1.

REFERENCES:

[1] JOIA, C.J.B.M. et alli., Corrosion 2001, Houston, Texas: NACE International, paper 01007.

004

**Avaliação Teórica do Efeito do Substituinte na Eficiência Redutora de Boroidretos de Sódio
Melina Alexandre Machado (IC), Antonio C. Herrera Braga (PQ), Rogério Custodio* (PQ)**

Instituto de Química, Unicamp, Barão Geraldo, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brasil

* roger@iqm.unicamp.br

Palavras-Chaves: boroidreto de sódio, efeito do substituinte, entalpias de reação.

A reação entre NaBH_4 e ácidos carboxílicos tem gerado espécies aciloxiboroidreto que reduzem e N-alkilam eficientemente uma série enorme de grupos funcionais ¹. A maior habilidade redutora dos aciloxiboroidretos do tipo NaBH_3OCOR e menor atividade para $\text{NaBH}(\text{OCOR})_3$ tem sido analisada qualitativamente como sendo consequência da capacidade de retirar elétrons por efeito indutivo do grupo aciloxi, que fortalece a ligação B-H, e o impedimento estérico provocado por esse grupo sobre a mesma ligação ². Cálculos utilizando B3LYP/cep-31++g** foram realizados com o grupo acetoxi como substituinte dos aciloxiboroidretos e entalpias de reação apontam para uma concordância com as expectativas mencionadas acima. Nesse sentido, definimos como objetivos deste trabalho uma ampliação deste estudo explorando diferentes grupos funcionais e a avaliação da capacidade de transferência de hidreto das espécies NaBH_4 substituídas por grupos acetoxi e metil, ou seja, um grupo tipicamente retirador e outro tipicamente doador de elétrons.

Os cálculos foram executados com o programa Gaussian 2003W. Determinou-se as entalpias em condições padrão (1 atm e 250° C) de três reações:



As variações de entalpia destas reações foram calculadas empregando-se a diferença das entalpias absolutas de produtos menos reagentes. As entalpias absolutas foram calculadas através das contribuições eletrônicas, vibracionais, rotacionais, translacionais e do termo RT, sendo R a constante dos gases e T a temperatura desejada (**Tabela 1**). As contribuições eletrônicas foram calculadas empregando-se os funcionais B3LYP, BPEBPE e B3PW91. O conjunto de base utilizado com todos os funcionais foi cep-31++g**. Para o funcional B3LYP considerou-se ainda o efeito das funções difusas (cep-31g**) e cálculos com todos os elétrons empregando o conjunto de base aug-cc-pVDZ. Todas as estruturas tiveram suas geometrias otimizadas e suas distribuições de cargas e contribuições vibracionais (aproximação harmônica) em cada nível de cálculo.

Tabela 1: Valores de entalpia absoluta

	LSDA/cep-31++G(d,p)			B3PW91/cep-31++G(d,p)			B3LYP/cep-31++G(d,p)		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
BH_3	-82,36	-126,24	-69,46	-71,67	-127,50	-58,10	-67,54	-126,55	-53,84
$\text{BH}_2\text{-(CH}_3\text{)}$	-72,45	-125,87	-59,17	-63,30	-127,22	-49,45	-59,73	-126,04	-45,52
$\text{BH-(CH}_3\text{)}_2$	-66,00	-122,49	-49,34	-57,26	-123,80	-39,99	-54,27	-122,38	-36,40
$\text{B-(CH}_3\text{)}_3$	-62,49	-118,71	-42,06	-53,46	-119,84	-32,23	-50,98	-118,24	-28,97
$\text{BH}_2\text{-(Ac)}$	-79,95	-133,49	-74,30	-71,37	-135,10	-65,41	-67,98	-134,11	-61,84
BH-(Ac)_2	-87,17	-131,61	-79,63	-76,91	-134,82	-70,66	-73,77	-134,50	-68,02
B-(Ac)_3	-91,94	-134,32	-87,11	-84,34	-134,40	-77,67	-81,84	-133,51	-75,10

Os resultados obtidos em fase gasosa com métodos DFT sugerem mecanismos que permitem avaliar a capacidade redutora dos acetoxiboroidretos e metilboroidretos. Os resultados concordam com as expectativas qualitativas experimentais disponíveis na literatura e permitem elucidar o menor caráter redutor dos compostos di e tri-substituídos para os acetoxi e a tendência oposta para os compostos metilados. Embora os dados obtidos sejam passíveis de aperfeiçoamento no que diz respeito à inclusão de efeitos de solvente, a tendência qualitativa é coerente em todos os níveis testados. Quantitativamente a aproximação LSDA ou a ausência de funções difusas apresentam diferenças quantitativas significativas em relação aos outros funcionais testados. Cálculos com todos os elétrons apresentam a mesma tendência qualitativa e quantitativa dos resultados obtidos com pseudopotencial cep. (CNPQ, Fapesp)

[1] Gribble, G. W. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 395; [2] Gribble, G. W.; Nutaitis, C. F. *Org. Prep. Proc. Int.* **1985**, 17(4-5), 317.

Lucas C. Ducati (PG)^{*}, Roberto Rittner (PQ), Rogério Custodio (PQ).

Instituto de Química – UNICAMP, Caixa Postal 6154 – CEP 13083-970 – Campinas – SP – Brasil,
* ducati@iqm.unicamp.br.

Palavras-chave: Equilíbrio conformacional, - Aminoacetona, PES.

O equilíbrio conformacional¹ em compostos carbonilados α -amino substituídos no geral se mostra mais complexo em relação a outros compostos dessa família. Tal complexidade se deve a existência de um maior número conformeros neste sistema em questão, fato explicado pela existência de dois eixos de rotação interna caracterizados pelos ângulos diedros α e ϕ , segundo a Figura 1, os quais correspondem, respectivamente, aos ângulos O=C(1)-C(2)-N e C(1)-C(2)-N-LP (LP=par de elétrons isolado no átomo de nitrogênio).

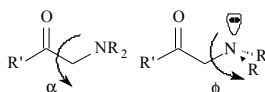


Figura 1: Ângulos diedros das rotações internas em compostos carbonilados α -amino substituídos.

Estudos de nosso laboratório² utilizando o GAUSSIAN 98 demonstraram que as Superfícies de Energia Potencial (PES) dos amino-derivados não representam de maneira adequada às energias rotacionais desses compostos, em relação a compostos semelhantes contendo outros substituintes, Figura 2, sendo estes volumosos ou não.

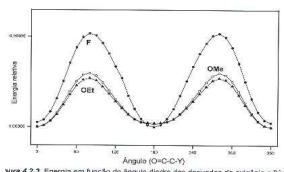


Figura 2: Ângulos diedros das rotações internas de acetatos de metila α -F, α -OMe and α -EtO-substituídos.

Observa-se claramente que as PES dos amino-derivados apresentam problemas (Figura 3).

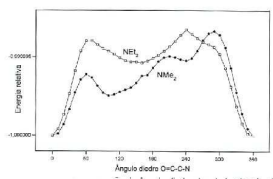


Figura 3: Ângulos diedros das rotações internas de acetatos de metila α -F, α -OMe and α -EtO-substituídos

Neste trabalho determinou-se a energia da barreira rotacional e os conformeros mais estáveis da N'N'-Dimetilaminoacetona relacionada com os dois eixos de rotação interna presentes nesta molécula.

A fim de se ter uma estimativa da superfície de energia relacionando com " α " e " ϕ ", confeccionou-se usando o método semi-empírico AM1 um gráfico em três dimensões e seu contorno em relação ao eixo de energia. Figura 4a e 4b.

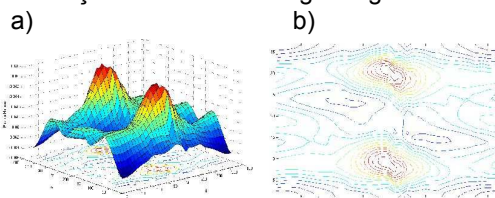


Figura 4: Gráfico tridimensional da energia rotacional dos ângulos " α " e " ϕ " e seu contorno.

Na Figura 4a a região de maior energia encontra-se em altos valores de " α " e " ϕ " baixos e vice e versa, entretanto as regiões de menor energia estão localizadas quando os ângulos " α " e " ϕ " estão totalmente em fase, ou ao redor da diagonal descendente da superfície de contorno (Figura 5b).

A correção da energia incluindo a correlação eletrônica, utilizando-se MP2/6-31G** e otimizações de estados de transição, mostraram que há duas conformações mais estáveis. O *synperiplanar* com valores de " α "=0° e " ϕ " = 180°; e *synclinal*, mais estável por 0,88 kcal mol⁻¹, com valores de " α "=130° e " ϕ " = 30° que possibilitam um arranjo espacial que leva a interação do tipo $n_N \rightarrow \pi^*_{C=O}$, previamente descrita por Levin³.

Cálculos de estado de "transição" (QST3) mostraram que há uma alta barreira de rotação para a interconversão dos conformeros (7,81 kcal mol⁻¹), que é reforçada pela não variação das constantes de acoplamento ³J_{CH(CH₃)} com a mudança a constante dielétrica do meio na RMN indicado difícil impedimento na rotação do diedro " α ". (Fapesp,CNPq)

REFERÊNCIAS:

- [1] Z. Shi e R.J. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 9614 (1993).
- [2] I. T. A. Schuquel, Doutorado, Campinas, Instituto de Química, Unicamp, (2002).
- [3] C.C. Levin; R. Hoffman; W.J. Hehre e J. Hudec, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 210 (1973).
- [4] T. R. Doi, Doutorado, Campinas, Instituto de Química, Unicamp, (2005).

Cálculo da primeira hiperpolarizabilidade dinâmica de um derivado do benzimidazol por meio de modelos TD-DFT.

Luciano N. Vidal (PG), Maximiliano Segala* (PG), Pedro A. M. Vazquez (PQ) msegala@iqm.unicamp.br
 Instituto de Química, Unicamp, Caixa Postal 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP.

PALAVRAS-CHAVE: hiperpolarizabilidade, pseudopotencial, DFT.

Introdução: Moléculas orgânicas são materiais úteis em aplicações de óptica não-linear tais como fotônica e bio-sensores. O composto tratado aqui, 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)-6-nitrobenzimidazol (LEN), apresenta as características necessárias para este fim, como estabilidade térmica e elevado valor da primeira hiperpolarizabilidade ($\beta = 1197,3 \cdot 10^{-30}$ esu) [1]. Na referência mencionada são apresentadas a síntese deste novo composto e também a medida de β , para uma frequência de excitação de 1024 nm. Além disso, naquele trabalho também são divulgadas previsões teóricas, tendo como base geometrias otimizadas com o modelo semi-empírico AM1 e hiperpolarizabilidade obtida pela teoria de Hartree-Fock dependente do tempo. Devido ao elevado número de aproximações inerentes aos modelos teóricos utilizados no cálculo de β , este valor situa-se bastante distante do medido (cerca de uma ordem de grandeza inferior ao experimental). Este trabalho tem como propósito o cálculo da primeira hiperpolarizabilidade do composto LEN em 1024 nm, utilizando geometrias otimizadas nível HF/6-31G(d,p) e inclusão de correlação eletrônica através do uso da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Resultados e discussão: Nos cálculos de β , efetuados com o programa de estrutura eletrônica DALTON [2], o desempenho de diversos funcionais foram avaliados, a saber: B3LYP, LDA e LB94, sendo este último um funcional assintótico, o que melhora a descrição da região eletrônica com maior contribuição em fenômenos de espalhamento, tais como o hiper-Rayleigh, utilizado na medida de β . Devido ao elevado número de funções de base necessárias para representar os orbitais deste sistema (que contém 140 elétrons), empregou-se potenciais efetivos de caroço [3] na representação dos elétrons internos, possibilitando uma redução de 40 elétrons nestes cálculos e, por conseguinte, uma redução substancial no número de funções de base. Uma vez que cálculos de propriedades desta natureza requerem o uso de funções de polarização e difusas, o conjunto inicial [3] foi aumentado para átomos de C, N e O com uma função de polarização e uma difusa, obtidas das bases DZP de Dunning-Hay, disponíveis no banco de bases on-line EMSL [4]. Os átomos de hidrogênio utilizaram bases cc-pVDZ. A visível melhora na descrição da razão $\beta_{\text{LEN}}/\beta_{\text{PNA}}$ (PNA \equiv para-nitroanilina) apresentada na Tabela 1 nos levou a estudar também os compostos LEA e HBO descritos na referência [5], bem como o HBI o qual é idêntico ao LEN sem os substituintes NO_2 e NH_2 . Estes resultados serão divulgados neste congresso.

Tabela 1. Valores para a razão $\beta_{\text{LEN}}/\beta_{\text{PNA}}$ utilizando-se as metodologias HF, B3LYP, LDA e LB94.

Composto	HF	B3LYP	LDA	LB94	Experimental [1]
LEN	5,6	11,3	24,5	27,3	$48,9 \pm 0,5$

Conclusões: Observa-se que a correlação eletrônica melhora significativamente a razão $\beta_{\text{LEN}}/\beta_{\text{PNA}}$. O resultado obtido com o LB94 confirma que a inclusão do comportamento assintótico no potencial contribui significativamente para a melhor descrição da hiperpolarizabilidade. O desempenho do B3LYP pode refletir o cancelamento das diferentes contribuições das componentes da energia de troca.

Agradecimentos: LNV agradece ao CNPq (processo 141888/2004-0) pelas bolsas de estudo concedidas. MS agradece à FAPESP (processo 01/00794-0).

Referências Bibliográficas:

- [1] F. S. Rodembusch, T. Buckup, M. Segala, L. Tavares, R. R. B. Correia, V. Stefani *Chem. Phys.* 2004, 305, 115-121.
 [2] DALTON, a molecular electronic structure program, Release 2.0 (2005), see <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>.
 [3] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* 1993, 80, 1431.
 [4] Basis sets were obtained from the Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 02/25/04, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory which is part of the Pacific Northwest Laboratory, P.O. Box 999, Richland, Washington 99352, USA, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multi-program laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under contract DE-AC06-76RLO 1830. Contact Karen Schuchardt for further information.
 [5] S. Hillebrand, M. Segala, T. Buckup, R. R. B. Correia, F. Horowitz, V. Stefani *Chem. Phys.* 2001, 273, 1-10.

Maximiliano Segala¹ (PG), Delano P. Chong² (PQ), Yuji Takahata¹ (PQ), *msegala@iqm.unicamp.br*

¹ Instituto de Química, Unicamp, caixa postal 6154, CEP 13083-970, Campinas-SP. ² Department of Chemistry, 2036 Main Mall, University of British Columbia, Vancouver, B.C., Canada, V6T 1Z1.

Palavras-Chaves: CEBE, DFT, ESCA.

Introdução: A espectroscopia de fotoelétrons (XPS) baseia-se no princípio fotoelétrico descrito por Albert Einstein. Nesta técnica faz-se incidir radiação eletromagnética (fótons) sobre um material e esta faz com que fotoelétrons sejam ejetados. A energia de ligação dos elétrons nos níveis internos (*Core-Electron Binding Energy*, CEBE) é característica de cada elemento químico e assim pode-se identificar a amostra. Por essa característica a técnica é conhecida como *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA). Só recentemente uma metodologia exata foi estabelecida para cálculos de CEBE para o orbital 1s dos elementos do C ao F [1] e aqui estende-se esta metodologia para CEBE do orbital 2p dos elementos do Si ao Ar. **Métodos:** Calculou-se os valores de CEBE 2p de 106 compostos através da metodologia $\Delta E_{KS} (scalar-ZORA-V_{xc}+E_{xc}/TZP)/HF/6-31G(d)$, onde ΔE_{KS} é a diferença de energia total Kohn-Sham entre a espécie neutra e a ionizada no *core*, calculada com o efeito relativístico *scalar-ZORA* [2,3] com a base TZP sobre geometria HF/6-31G(d). Utilizou-se os potenciais (V_{xc}) SAOP [4] e campo auto-consistente com 51 diferentes funcionais (E_{xc}), sendo alguns apresentados na tabela. **Resultados e discussão:** Da tabela pode-se observar que 5 E_{xc} apresentam uma média ponderada ($MP=(56*Si+19*P+12*S+18*Cl+Ar)/106$) de 0,22 eV, entretanto o OPTX-PBE deve ser o melhor funcional por apresentar os menores desvios médios absolutos ($AAD=\Sigma(CEBE_{teor.}-CEBE_{exp.})/n$) para 3 dos 5 elementos estudados. Os resultados semelhantes para os E_x são compreensíveis, pois o funcional mPW91 é uma pequena modificação do PW91 [5]. Da mesma forma que os dois últimos E_x , o OPTX [6] também é baseado nos trabalhos de Becke. O V_{xc} = SAOP apresentou uma variação significativa para os E_x = PW91 e mPW91 para o elemento Si, nos demais casos os valores dos AAD e das MP são semelhantes. Testes não apresentados demonstram que praticamente não há diferença no valor de AAD quando utilizam-se geometrias HF ou DFT. **Tabela:** AAD em eV para os 106 casos (quando V_{xc} = SAOP: parênteses).

E_{xc}	AAD					Médias Ponderadas
	Si	P	S	Cl	Ar	
Becke88-Perdew86	0,10 (0,11)	0,46 (0,49)	0,40 (0,42)	0,31 (0,29)	0,49 (0,34)	0,24 0,24
Becke88-PW91	0,12 (0,13)	0,49 (0,52)	0,43 (0,43)	0,34 (0,32)	0,53 (0,37)	0,26 0,27
Becke88-LYP	0,12 (0,13)	0,48 (0,52)	0,50 (0,52)	0,43 (0,42)	0,57 (0,40)	0,28 0,30
PW91-PW91	0,91 (0,11)	0,46 (0,45)	0,51 (0,38)	0,44 (0,25)	0,33 (0,28)	0,70 0,23
mPW91-PW91	0,98 (0,13)	0,52 (0,38)	0,55 (0,35)	0,48 (0,22)	0,39 (0,22)	0,76 0,22
OPTX-PBE	0,17 (0,19)	0,30 (0,29)	0,43 (0,44)	0,16 (0,17)	0,10 (0,03)	0,22 0,23
OPTX-LYP	0,25 (0,27)	0,22 (0,22)	0,37 (0,38)	0,14 (0,14)	0,09 (0,08)	0,24 0,25
PW91-Perdew86	0,12	0,38	0,35	0,24	0,41	0,22
PW91-PBE	0,13	0,49	0,42	0,32	0,52	0,26
PW91-LYP	0,12	0,41	0,44	0,35	0,49	0,25
mPW91-Perdew86	0,16	0,32	0,34	0,21	0,35	0,22
mPW91-PBE	0,10	0,43	0,38	0,28	0,46	0,22
mPW91-LYP	0,16	0,34	0,40	0,30	0,42	0,24
OPTX-Perdew86	0,26	0,25	0,47	0,21	0,00	0,27
OPTX-PW91	0,23	0,26	0,45	0,19	0,03	0,25

Agradecimentos: MS agradece à FAPESP (processo 01/00794-0).

Referências Bibliográficas: [1] Y. Takahata, D. P. Chong, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2003, 133, 69. [2] J.-L. Heully, I. Lindgren, E. Lindroth, S. Lundqvist, A.-M. Martensson-Pendrill, *J. Phys. B* 1986, 19, 2799. [3] Ch. Chang, M. Pelissier, Ph. Durand, *Phys. Scr.* 1986, 34, 394. [4] P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends *J. Chem. Phys.* 2000, 112, 1344. [5] C. Adamo, V. Barone *J. Chem. Phys.* 1998, 108, 664. [6] N. C. Handy, A. J. Cohen, *Mol. Phys.* 2001, 99, 403.

CHEMICAL SPECIATION OF Fe(III) AND Fe(II) IN AQUEOUS SOLUTION: A DFT STUDY.

Luciana Guimarães^c (PG), Heitor A. de Abreu (PQ), Hélio A. Duarte (PQ) luciana@netuno.qui.ufmg.br

Grupo de Química Inorgânica Teórica – GPQIT – Departamento de Química, ICEX – Universidade Federal de Minas Gerais, 31.270-901 – Belo Horizonte – MG.

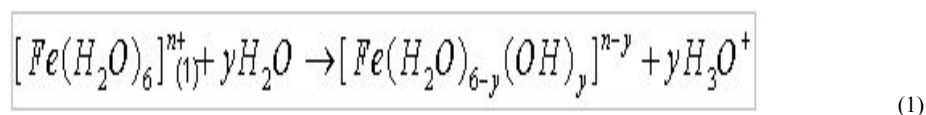
Key-words: Fe(III), Fe(II), DFT.

Chemical speciation plays an important role in the study of environmental impact, biochemistry and chemical industry. It is possible to estimate the abundance of the species in the medium using the stability constants of several species and complexes that could be formed in a multimetal/multiligand system. The bioavailability of iron is dependent on the pH and presence of ligands.

In this work, theoretical calculations have been performed using density functional theory (DFT) to study Fe(III) and Fe(II) species in aqueous solution. The geometry, electronic ground state and thermodynamic properties were determined.

The Fe(III) and Fe(II) species were calculated using the LCGTO-KS-DFT (Linear Combination of Gaussian type orbitals - Kohn-Sham - Density Functional Theory). Different gradient generalized approximations (GGA) to exchange-correlation functional were used (BP86, BLYP and PBE). The solvent effect for the most stable species were estimated using PCM/UAHF/6-31+G(d).

The hexa-hydrated metal complexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ and $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ can act as Brønsted-Lörry acids which lose protons at high pH, producing hydroxylated species (eq. 1). The theoretical estimates of the deprotonation constants were compared with experimental values (Table 1).



Different spin multiplicities and conformations for all possible species were investigated. The ground state of all Fe(III) species are sextet, except $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ which is a quartet ground state. For Fe(II) structures, the most stable are quintet ground state, except $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ which is a triplet ground state.

The geometric parameters of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ and $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ structures are in good agreement with previously published results. The PCM/UAHF method was used with success to treat open shell systems. Considering that the ionic strength of the system was neglected and that the average error in the experimental value of pKa is about 1 logarithmic unit, the estimated values are in good agreement with the experimental data.

Table 1 – Constants calculated for the deprotonation process of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ and $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ in aqueous solution.

metallic ion	species	theoretical pKa	experimental pKa
Fe(III)	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	2.7	2.2
	$\text{cis-}[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{1+}$	0.2	4.6
	$[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	8.4	-----
	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{1-}$	18.4	21.6
Fe(II)	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{1+}$	11.8	9.4
	$\text{cis-}[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	7.5	20.5
	$[\text{Fe}(\text{OH})_3]^{1-}$	25.6	29.0

* Functional used: GGA-BP86 and DZVP basis sets

Acknowledgements: Millenium Initiative: Water - A Mineral Approach (PADCT/CNPq), CNPq, CAPES, FAPEMIG.

References:

- deMon 2003 - Version 1.1.0 exp, Aug. 2004, Koester et al., NRC – Ottawa, 2004.

Determinação da Metodologia Teórica Para Estudos de Propriedades Eletrônicas em Pirimidinas Substituídas

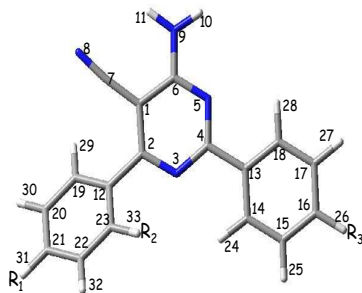
Maíra A. Carvalho (PG)^{1*}, Marcelo Zaldini Hernandes (PQ)², João Bosco P. da Silva (PQ)³
 maira@iqsc.usp.br

1) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2) LQTM – Depto. Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Pernambuco, 3) Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco.

Palavras-Chave: Pirimidinas Substituídas, Planejamento fatorial, Geometria molecular.

Recentemente, Falcão sintetizou uma série homóloga de pirimidinas substituídas (Fig.1) e avaliou suas atividades antiinflamatórias pelo teste de edema de pata de rato induzida por Carragininina [1]. Tendo em vista nosso interesse no estudo de uma QSAR-3D, utilizando parâmetros químico-quânticos para esta série homóloga de pirimidinas substituídas, decidimos avaliar a dependência da função de onda utilizada sobre um conjunto de parâmetros geométricos e eletrônicos calculados.

O composto não substituído ($R_1=R_2=R_3=H$) foi selecionado como sistema modelo nesta etapa do projeto. Cálculos de orbitais moleculares para determinação da geometria de equilíbrio, nos níveis semi-empíricos AM1, *ab initio* Hartree-Fock (HF) e da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com os funcionais B3LYP e BP86, com as funções de base: 6-31G, 6-31++G, 6-31G**, e 6-31++G** foram realizados através do programa Gaussian 98. Para análise dos dados utilizamos a técnica quimiométrica Planejamento Fatorial (PF) 2³ (para avaliação dos efeitos da presença ou não de funções difusas e de polarização e de correlação eletrônica), Análise de Componentes Principais (PCA) e comparação com dados cristalográficos obtidos do Cambridge Structural Database (CSD).



$R_1 = H, Cl, F \text{ e } OCH_3.$

$R_2 = H, Cl.$

$R_3 = H \text{ e } OCH_3.$

Inicialmente, a título de destacar as diferenças entre os métodos, podemos citar os resultados da análise conformacional (AC) para os diédros (C23C12C2N3 e C14C13C4N3), cujos resultados dos cálculos AM1 e BP86/6-31G** apontam valores próximos à (50° e 40°) e ($28,2^\circ$ e $3,2^\circ$), respectivamente. De forma mais sistemática, o PF 2³ sugere que os efeitos principais são maiores que os de interação para ambos os diédros e que a introdução de correlação eletrônica tende a diminuir, em média, o valor deste diédro em 10° e 7° quando os funcionais BP86 e B3LYP são utilizados, respectivamente. Por outro lado, para o diédro C14C13C4N3 o efeito de polarização tende a aumentar este diédro em apenas $0,8^\circ$ e $0,9^\circ$, respectivamente, portanto, indicando a importância, principalmente, da introdução de correlação eletrônica na otimização da geometria para o diédro C23C12C2N3.

Ainda, a fim de se fortalecer as conclusões prévias da AC, fez-se uma busca por estruturas cristalográficas semelhantes ao composto modelo desta série no CSD. Os resultados mostram que os valores calculados para os diédros C14C13C4N3 são bastante próximos dos experimentais, em especial para os resultados obtidos com os métodos DFT com funções de polarização.

Neste trabalho também realizamos uma PCA das cargas CHelpG para os diferentes níveis de cálculo e funções de base, onde o gráfico dos escores de PC1 (~ 90% da variância) versus PC2 (~6% da variância) representa o efeito da introdução de correlação eletrônica e a presença de funções difusas, respectivamente. Os gráficos dos *loadings* de PC1xPC2 mostram que os átomos responsáveis pela formação do padrão dos gráficos dos escores são os átomos do anel central, (do grupo farmacofórico, C1, C2, N3, C4, N5 e C6), dos substituintes (C7 e N8 e N9), e os átomos de carbono C12 e C13 que ligam os anéis benzênicos ao anel pirimidínico.

Então, a partir da análise conjunta entre o padrão observado no gráfico dos escores da PCA, da variação numérica das cargas atômicas e da comparação das estruturas calculadas e cristalográficas obtidas no CSD, selecionou-se o método DFT com a função de base 6-31G** para as etapas subsequentes deste trabalho, qual seja, a otimização de geometria e cálculo da SPE das demais moléculas da série (Fig.1), o qual está sendo apresentado em outro trabalho.

Referência:

1 – Emerson P. S. Falcão, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2002.

Apoio: CNPq, FACEPE

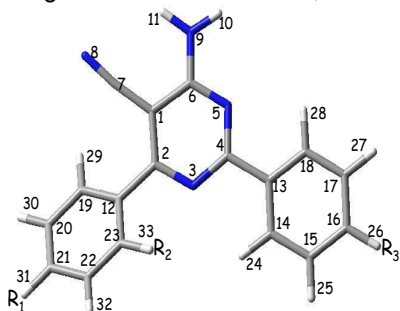
Aplicação de Metodologias Teóricas em Estudos de QSAR-3D de Pirimidinas Substituídas

Maíra A. Carvalho (PG)^{1*}, Marcelo Zaldini Hernandes (PQ)², João Bosco P. da Silva (PQ)³
maira@iqsc.usp.br

1) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), 2) LQTM - Depto. Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife (PE), 3) Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife (PE).

Pirimidinas Substituídas, CAMOL, QSAR.

Uma séria homóloga de pirimidinas substituídas (Figura 1) foi sintetizada por Falcão [1], as quais tiveram sua atividade biológica avaliada através da inflamação de edema de pata de rato induzida por carragininina. Estudos teóricos, com o método AM1, realizados por Ramos e col. [2] sugeriram uma relação entre alguns parâmetros eletrônicos e a atividade anti-inflamatória destas moléculas.



R₁ = H, Cl, F e OCH₃.

R₂ = H, Cl.

R₃ = H e OCH₃.

Figura 1: Pirimidina Substituída.

Dando continuidade ao emprego de métodos teóricos em química medicinal, este trabalho visa o desenvolvimento de um modelo de QSAR-3D utilizando como descritor eletrônico o Potencial Eletrostático (PE) calculado sobre os pontos de uma caixa 3D em torno das moléculas estudadas. Os cálculos do PE foram realizados com os métodos AM1 e DFT-BP86/6-31G**, ambos calculados na geometria otimizada no último nível de cálculo, através do programa Gaussian 98. O programa ALINHAMOL foi utilizado para re-orientação e alinhamento molecular, enquanto o programa CAMOL para gerar os campos moleculares, sendo ambos os programas desenvolvidos no LQTM para gerar modelos de QSAR-3D. Além destes, o programa "The Unscrambler 7.5" foi utilizado para a Análise de Componentes Principais (PCA) e para a regressão pelo método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

As análises de PCA mostraram um padrão similar para os dois níveis de teoria estudados quando foram analisados diferentes espaçamentos e tamanhos de caixas. Entretanto, no estudo da Superfície de PE (SPE), os resultados da PCA e da PLS calculados com o método AM1 são diferentes daqueles obtidos com o método BP86/6-31G**. Os resultados obtidos com o método DFT, ao longo de PC1 (~ 52% da variância), revelaram a existência de padrões de agrupamentos, nos quais os compostos com substituintes retiradores de elétrons em R₁ encontram-se em valores negativos de PC1, já os compostos com substituintes doadores de elétrons nesta posição encontram-se em valores mais positivos de PC1. A segunda componente principal (PC2, ~ 26% da variância) separa as moléculas segundo a conformação apresentada pelo grupo metoxi, na qual, as conformações mais estáveis, estão em valores positivos de PC2. Os resultados obtidos com o método AM1//BP86/6-31G**, mostra que o principal efeito na separação das moléculas são as propriedades eletrostáticas dos substituintes, onde as moléculas que possuem grupos retiradores de elétrons na posição R₁ em geral, encontram-se em valores positivos de PC1 (~ 81% da variância) e as moléculas com grupos doadores de encontram-se em valores negativos de PC1. Entretanto, em PC2 (~ 10% da variância), as moléculas estão sendo separadas segundo a natureza do substituinte da posição R₁, ainda que de uma maneira menos efetiva, onde as moléculas com grupos retiradores de elétrons encontram-se em valores mais negativos de PC2. Assim, percebe-se que o método DFT está provocando uma melhor separação dos objetos quando analisada a PCA da SPE.

Após a determinação dos valores do PE nos pontos da grade obtidos através do método DFT, realizou-se a PLS desta SPE contra a atividade anti-inflamatória, a qual mostrou que a atividade biológica prevista pelo modelo não depende de maneira significativa da conformação destas moléculas. Por fim, analisaram-se os mapas moleculares a fim de se identificar regiões importantes nas moléculas, onde modificações estruturais devem ser feitas para se alterar a atividade biológica, a qual indicou que substituições por grupos doadores de elétrons na posição R₁ e/ou substituição por grupos retiradores de elétrons da posição R₃ aumentariam a atividade biológica destes compostos, estando estes resultados em concordância com aqueles obtidos por Ramos e col. [2] para um modelo de QSAR tradicional.

Referências:

- 1 – Emerson P. S. Falcão, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2002.
- 2 – Mozart N. Ramos, comunicação pessoal.

Apoio: CNPq, FACEPE

Estudo cristalográfico e teórico do fragmento NCS₂ de ligantes N-R-sulfonilditiocarbimato complexados e não complexados.

Eduardo de Faria Franca¹ (PG)*, Silvana Guilardi² (PQ) eduardo@qt.dq.ufscar.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

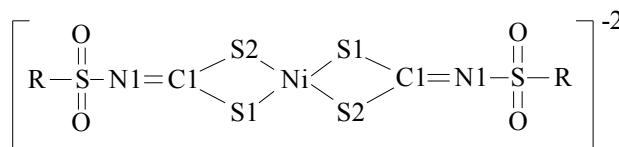
²Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, Brasil.

Palavras-Chaves: Estrutura cristalina, método semi-empírico, complexos de níquel com ditiocarbimato.

Ânions e complexos de ditiocarbimatos são amplamente estudados devido as suas várias aplicações biológicas, entre elas estão as ações fungicida e bactericida¹. Os ânions ditiocarbimatos podem ter ações terapêuticas como agente quelante para retirar ions metálicos de meio intracelular². Além de terem sido pouco estudados, o interesse na descrição de complexos metálicos de ditiocarbimatos é devido às suas similaridades com compostos de ditiocarbimatos.

Este trabalho teve o objetivo de comparar a estrutura de complexos de níquel no estado sólido e gasoso e estudar, por meio de cálculos semi-empíricos, o efeito da complexação de ligantes sobre a geometria do fragmento NCS₂ dos mesmos.

As estruturas de três ânions complexos de níquel, contendo ligantes N-R-sulfonilditiocarbimato, foram otimizadas no vácuo (usando método semi-empírico PM3, cuja parametrização para o átomo de níquel foi implementada no programa MOPAC2002⁴) partindo-se das coordenadas obtidas por cristalografia de raios-X³. A maior diferença observada entre as estruturas otimizada e cristalográfica está no ângulo diedro C1-N1-S-R, evidenciando o efeito do empacotamento cristalino na geometria dos ânions complexos (Figura 1).

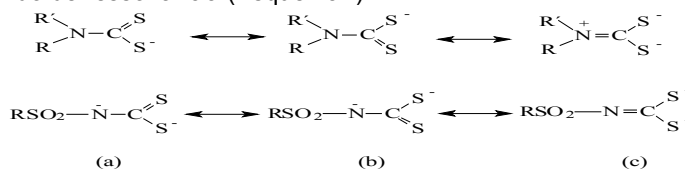


R = C₂H₅, 4-I-C₆H₄ e 2,5-Cl₂C₆H₃

Figura 1 – Esquema dos complexos de níquel com ligantes ditiocarbimato.

Metodologia similar foi adotada para a otimização da geometria dos ligantes não complexados. Neste caso, os comprimentos de ligação C-S são significativamente diferentes e os ângulos de ligação S-C-S maiores que os observados para os complexos neutros e aniônicos.

Verifica-se que quando a complexação ocorre, o ângulo S-C-S decresce, favorecendo o aumento dos comprimentos das ligações C1-S1 e C1-S2. Observa-se também que nos ligantes complexados a ligação C1-N1 apresenta maior caráter de dupla ligação favorecendo o aumento da contribuição da forma canônica (c) para o híbrido de ressonância (Esquema I).



Esquema I

Referências:

- 1 – HUMMEL, H. U. E KORN U.Z. *Naturforsch*, 44B, 24, 1989.
- 2 – JONES, M. M.; SINGH, P. K.; BASINGER, M. A.; GALE, G. R. E SMITH, A. B. *Pharmacol Toxicol.*, 74 (2), 76, 1994.
- 3 – FRANCA, E.F. et al. *Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of novel N-R-sulfonyldithiocarbamate nickel(II) complexes*, *Polyhedron*, submetido, 2005.
- 4 – STEWART, J.J.P. *MOPAC2002 1.0*. Fujitsu Ltd, Tokyo, Japan, 2002.

(CNPq, CAPES, FAPEMIG)

Lilian W. C. Paes¹(PQ), Rafael de S. Monteiro²(PG), Donato A. G. Aranda²(PQ), José W. de M. Carneiro¹ (PQ)

¹Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-150, Niterói.

²GreenTec- Escola de Química - Laboratório de Engenharia Química, Escola de Química - CT, Universidade Federal do Rio de Janeiro. weitzelcoelho@yahoo.com.br.

Keywords: Carbon monoxide, adsorption, DFT

The Fischer-Tropsch synthesis is an attractive possibility for converting natural gas into high quality liquid fuels. An important advantage of the Fischer-Tropsch process is that it produces a premium diesel with little sulphur content, low aromaticity and good cold flow properties^{1,2}. The CO dissociation is the rate-limiting step on F-T synthesis. Much effort has been devoted to study CO chemisorption and dissociation on transition metals. The development of modern theoretical surface science provides an opportunity to investigate surface and adsorbate structure^{3,4}. One of the central questions is the strength of chemisorption of CO and the preference for the specific adsorption site across the transition metals series. In this work we have studied the trends in CO adsorption on iron and cobalt from 3d row (s^2d^6 and s^2d^7 respectively) using density functional theory (DFT). The chemisorption phenomenon can be considered as local interactions so that long-range interaction can be neglected. In this way local interactions may be modelled using small metal clusters. The cobalt (0001) surface is hcp, just as (111) surface of fcc structure, and we used an octahedral M_6 (1,4,1) model that imitated a small cobalt cluster. The Fe(111) surface for a small iron cluster consist of seven iron atoms in the first layer of the surface plane and four atoms in the second layer below. To provide some insight into the interaction between carbon monoxide on cobalt and on iron clusters DFT calculations were performed on several 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. The optimum spin of Co_6 and Fe_{11} clusters were determined by single point calculation and revealed that the most stable state for Co_6 is that with a total spin of 3, while for Fe_{11} we found 17 as the most stable one. We used the position of the CO molecule bonded in a perpendicular way to the Co_6 and Fe_{11} clusters (atop position)^{5,6}. The calculated structural parameters and adsorption energies are presented in table 1.

Table 1: Adsorption energies, bond lengths (R_{C-O}) and (R_{M-C}) calculated

System	E_{ads} (Kcal/mol)	(R_{C-O}) (Å)	(R_{M-C}) (Å)
Fe_{11} - CO	-39.99	1.209	1.795
Co_6 - CO	-45.99	1.200	1.757

The optimized distance of C-O bond in the gas phase is 1.178 Å as compared to an experimental⁷ value of 1.128 Å. It should be noted that as one goes from Co to Fe, the d orbitals are more populated and the spin density consequently becomes greater. This is observed when we compare the d_{C-O} and d_{M-C} bond in Fe_{11} and Co_6 clusters. In the Co_6 and Fe_{11} clusters the C-O bond elongates to 1.200 Å and 1.209 Å respectively, which may be attributed to π -backdonation from the cluster to the CO molecule. The C-O bond weakens as the cluster becomes more negative, which can be explained by more π -backdonation from electron rich cluster to CO, this phenomenon activates the C-O bond. The calculated E_{ads} shows that the adsorption of CO on the "atop" position site on Co_6 cluster is more favorable than on Fe_{11} (111). Furthermore, we investigated the nature of the adsorbate/substrate bonding, through examination of both total and partial charge densities and electronic effects.

Acknowledgments

CNPq, ANP, Petrobrás (projeto GTL)

- 1- Buchang Shi, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 234 (2005) 85–97 -Buchang Shi, Robert A. Keogh, Burtron H. Davis
- 2- Knottenbelt, C. *Catal. Today*, 2002, 71, 437.
- 3- Pavão, A.C.; Guimarães, T.C.F.; Lie, S.K.; Taft, C. A.; Lester Jr., W.A. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 1999, 458, 99–121.
- 4- Stibor, A.; Kresse, G.; Eichler, A.; Hafner, J. *Surf. Sci.*, 2002, 507-510, 99-102.
- 5- Jenkins, s.j.; King, D.A. *Surf. Sci.*, 2002, 504, 138.
- 6- Gonzales, L.; Miranda, R.; Ferrer, S. *Surf. Sci.*, 1982, 119, 61.
- 7- D.R. Lide(Ed), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1998.

Luciano N. Vidal¹ (PG) e Pedro A. M. Vazquez^{1*} (PQ) *vazquez@iqm.unicamp.br

¹DFQ-IQ-UNICAMP, CP 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP.

Palavras-Chaves: *Espectroscopia Vibracional, Relatividade, Pseudopotencial.*

A atividade de espalhamento Raman, que representa a contribuição da polarizabilidade molecular à intensidade de cada banda Raman (por meio de sua variação com respeito as vibrações normais), é uma propriedade que demanda modelos químico-quânticos sofisticados, ex. CCSD, e conjuntos de funções de base extensos, tais como o aug-cc-pVTZ, para que se possa reproduzir o comportamento experimental com boa exatidão. No que tange o conjunto de bases, as funções pVTZ de Sadlej são frequentemente utilizadas em cálculos desta natureza, devido ao seu desempenho muito próximo ao das aug-cc-pVTZ com um custo computacional similar ao das aug-cc-pVDZ, do modo que estas bases tornam tangível o cálculo das atividades Raman de sistemas de tamanho intermediário, tais como moléculas orgânicas simples ou sistemas com poucos átomos mas que contenham um elemento com número atômico elevado. Uma vez que o cálculo desta propriedade necessita de métodos quânticos dependentes do tempo, que exigem recursos computacionais muito superiores aos requeridos em cálculos de propriedades estáticas (e.g. momento de dipolo), estudos em sistemas maiores que os mencionados apresentam custos computacionais proibitivos. A fim de que as intensidades Raman de moléculas que contenham átomos de número atômico elevado possam também serem estudadas através de modelos *ab initio*, sem que a qualidade dos resultados seja comprometida, o conjunto de funções adaptadas ao uso de potenciais efetivos de caroço, denominado pSBKJC [1], desenvolvido para elementos da primeira fileira da tabela periódica, foi estendido para todos os elementos que compõem a família dos calcogênios, levando a uma grande redução no número das funções de base atômicas destes elementos e, conseqüentemente, no tempo de processamento requerido para o cálculo das atividades Raman de compostos contendo O,S,Se,Te e/ou Po.

Para ilustrar o desempenho das funções pSBKJC, efetuou-se cálculos, com o programa GAMESS, das atividades Raman da série H₂X, com X=O,S,Se,Te e Po, no nível TDHF/pSBKJC, para uma radiação incidente de 488,0 nm (frequência do laser utilizado para obter o espectro Raman). Como é mostrado na Tabela 1, que compara atividades Raman dos estiramentos simétricos destas moléculas, os resultados nível TDHF/pSBKJC mostram boa concordância com os obtidos em cálculos contendo todos os elétrons (TDHF/Sadlej e TDDHF/Sadlej) indicando que as bases pSBKJC oferecem grandes vantagens em relação as de Sadlej, devido ao tempo de processamento extremamente reduzido e, além disso, produzem atividades Raman corrigidas para efeitos relativísticos, sendo eles: (1) Correção de energia cinética (*mass-velocity*), (2) Correção de Darwin e (3) Acoplamento spin-órbita. No caso do composto mais pesado já estudado (H₂Te), os cálculos TDHF/pSBKJC recuperam cerca de 25% das correções relativísticas, tendo como referência as previsões do modelo HF.

Tabela 1: Atividades Raman (em Å⁴u⁻¹), do modo de estiramento simétrico, obtidas por modelos *ab initio* dependentes do tempo, para uma frequência de excitação de 488,0 nm.

	HF/Sadlej	DHF/Sadlej	HF/pSBKJC
H ₂ O	96,0	96,0	98,9
H ₂ S	215,4	217,8	200,1
H ₂ Se	269,2	272,7	258,1
H ₂ Te	338,3	364,4	344,7
H ₂ Po	394,5		425,3

Os estudos realizados com este novo conjunto de funções de base, o pSBKJC, das atividades Raman dos compostos H₂X (X=O,S,Se,Te,Po) têm mostrado que estas bases apresentam um ótimo desempenho em cálculos desta propriedade, em comparação com os respectivos resultados nos níveis TDHF/Sadlej e TDDHF/Sadlej, e um tempo de processamento significativamente menor, especialmente se comparados aos dos cálculos nível DHF.

LNV agradece à FAPESP (processo 02/05936-0) e também ao CNPq (processo 141888/2004-0) pelas bolsas de estudo concedidas.

[1] Vidal, L.N. e Vazquez, P.A.M.; 28a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas/MG, 2005.

Luciano N. Vidal¹ (PG) e Pedro A. M. Vazquez^{1*} (PQ) *vazquez@iqm.unicamp.br

¹DFQ-IQ-UNICAMP, CP 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP.

Palavras-Chaves: Espectroscopia Raman, Dirac-Hartree-Fock, Metais Alcalinos.

As intensidades do espectro Raman, dentro da teoria da polarizabilidade de Placzek, são descritas em termos da derivada primeira da polarizabilidade molecular com relação às vibrações normais, sendo as intensidades proporcionais ao quadrado desta quantidade. A polarizabilidade em si, por sua vez, é expressa através de somas de integrais de momento de transição de dipolo elétrico (envolvendo estados eletrônicos), conjuntamente com as diferenças de energia entre os respectivos estados eletrônicos. No caso de sistemas contendo átomos pesados, é importante que sejam introduzidas correções relativísticas na função de onda e Hamiltoniano eletrônicos, a fim de que os estados eletrônicos destes sistemas sejam melhor representados, e, conseqüentemente, suas propriedades. Neste trabalho, as atividades Raman de hidretos de metais alcalinos são calculadas pelos modelos de Hartree-Fock (HF) e Dirac-Hartree-Fock (DHF), através das funções de resposta linear dos mesmos, com o intuito de avaliar a necessidade inclusão de correções relativísticas na simulação teórico-computacional das intensidades Raman destes compostos.

As atividades Raman destes hidretos (Tabela 1) foram calculadas pelo programa PLACZEK [1,2], que gerencia os programas de estrutura eletrônica DALTON [3] e DIRAC [4] com o propósito de obter as propriedades necessárias para a simulação de um espectro Raman (ex. polarizabilidade dinâmicas). A Tabela 1 mostra resultados preliminares referente aos compostos mencionados, exibindo atividades de espalhamento Raman calculadas nos níveis HF e DHF, com funções de base de Sadlej.

Tabela 1: Atividades Raman (em $\text{Å}^4\text{u}^{-1}$) obtidas nos níveis Hartree-Fock e Dirac-Hartree-Fock, nas frequências de excitação ω_{ex} , para a série de hidretos de metais alcalinos.

Composto	LiH		NaH		KH		RbH		CsH		FrH	
	HF	DHF	HF	DHF	HF	DHF	HF	DHF	HF	DHF	HF	DHF
ω_{ex} 632,8 nm	601	601	642	642	717	720	675	689	460		355	
488,0 nm	965	965	1341	1338	2400	2391	2476	2574	16401		1152	

Os resultados mais significativos obtidos até o presente dizem respeito à acentuada dependência das atividades Raman destes compostos com relação à frequência de excitação ω_{ex} , onde observa-se um crescimento substancial desta propriedade quando o comprimento de onda da luz incidente é alterado de 632,8 para 488,0 nm. Ademais, tais diferenças acentuam-se com o aumento do número atômico do metal. Já as diferenças entre as previsões dos modelos HF e DHF, até o composto mais pesado já estudado (RbH, $Z_{\text{Rb}} = 37$), são pouco expressivas (cerca de 4% para RbH em 488,0 nm).

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

[1] Vidal, L. N., Vazquez, P. A. M.; *Int. J. Quantum Chem.*, **2005**, *103*, 632-648.

[2] Vidal, L. N., Vazquez, P. A. M.; *Quim. Nova.*, **2003**, *26*, 507-511.

[3] "DALTON, a molecular electronic structure program, Release 2.0 (2005), see <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html> "

[4] "Dirac, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC04.0 (2004)", written by H. J. Aa. Jensen, T. Saue, and L. Visscher with contributions from V. Bakken, E. Eliav, T. Enevoldsen, T. Fleig, O. Fossgaard, T. Helgaker, J. Laerdahl, C. V. Larsen, P. Norman, J. Olsen, M. Pernpointner, J. K. Pedersen, K. Ruud, P. Salek, J. N. P. van Stralen, J. Thyssen, O. Visser, and T. Winther. (<http://dirac.chem.sdu.dk>)

015
ESTUDO TEÓRICO DO DIPIRIDAMOL

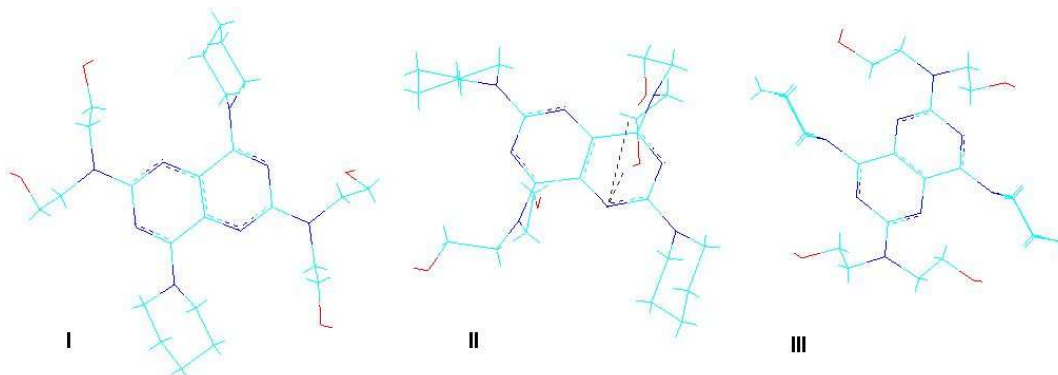
Israel Athayde (PQ)

Cooperativa agroindustrial NOVAAMAFRUTAS, Rodovia Br – 316, Km 20, S/N, bairro Itapepucu, Benevides, PA, Brasil, CEP:68795000 E-mail: iaquimico@gmail.com
PALAVRAS-CHAVES : Dipiridamol,DFT, densidade de Spin.

O dipiridamol tem sido usado em doenças coronárias como inibidor da agregação de plaquetas e nas atividades vasodilatadoras. Indica também a ação antioxidante como o limpador radical do superóxidos e do hidróxido e sua atividade corrente - quebrando faz-lhe um antioxidante biológico eficiente, tão poderosa quanto a vitamina E. Nossos estudos precedentes demonstraram que o DIP é um antioxidante eficiente na membrana mitocondrial contra os efeitos do Fe²⁺, e sua ação antioxidante pode ser associada a camada dupla de lipídios, onde o peroxidase ocorre.As propriedades moleculares dos compostos são correlacionadas geralmente com as atividades biológicas.

Neste trabalho, para priorizar qualquer cálculo DFT, as estruturas foram submetidas à pesquisa geométrica conformacional PM3. Todas as geometrias PM3 foram otimizadas na teoria funcional da densidade híbrida de B3LYP usando 6-31G como base. Somente aquelas estruturas que são mais estáveis para um composto dado, foram usadas, como mostrados na figura 1. Todos esses cálculos foram realizados no vácuo.

Figura 1: Estruturas estáveis do dipiridamol.



Podemos observar que a atividade antioxidante está relacionada com a polaridade e propriedade da polarização de P dando a informação sobre a distribuição dos elétrons baseados na presença de um campo elétrico aplicado. Os valores de energia encontrados com o método B3LYP/6-31G*, foram usados para calcular o valor do Potencial de ionização(IP), assim determinando a barreira de energia, como pode ser demonstrados na tabela 1. O valor do coeficiente de partição (log P) é um parâmetro frequentemente usado em estudos de QSAR como medida quantitativa da lipofilicidade de compostos bioativos. No geral, as moléculas com mais desemparelhamento de elétrons possuem valores mais elevados para estas propriedades. Pode-se observar que as moléculas com mais desemparelhamento de elétrons e valores maiores para a polarização, conduzem a um aumento da atividade antioxidante.

Tabela 1: Energias totais E (HARTREE), potencial de ionização (mol⁻¹ kcal), energias de HOMO (eV), POL (Å³), coeficiente de partição(Log P).

Composto	E	E** (ionizado)	IP	HOMO	POL	Log P
I	-1677.547666	-1677.337052	132.16	-4.72	53.21	4.84
II	-1678.660761	-1678.478548	114.34	-3.54	53.34	3.95
III	-828.750540	-828.538754	132.90	-4.47	44.26	1.21

(CNPq, Novaamafutas)

Israel N. A. Amaral (PQ)

Cooperativa agroindustrial NOVAAMAFRUTAS, Rodovia Br – 316, Km 20, S/N, bairro Itapeucu, Benevides, PA, Brasil, CEP:68795000 E-mail: iaquimico@gmail.com

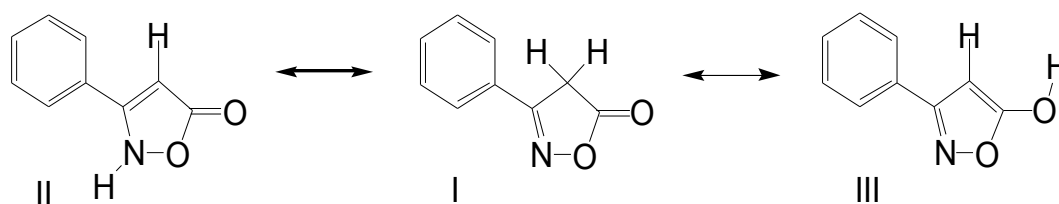
PALAVRAS-CHAVES: *fenilisoaxazolona*; *ab initio*; *dft*.

Os derivados isoxazolonas apresentam diversas propriedades biológicas e entre as mais promissoras destacamos as atividades antiinflamatórias e anticancerígenos. O composto 3-fenil-2-isoxazolin-5-ona é a matéria prima de partida para a preparação de um grande número de novos compostos com potencial atividade biológica.

O composto 3-fenil-2-isoxazolin-5-ona **I** foi preparado sinteticamente. O estudo da estabilidade deste composto e seus tautomêros 3-fenil-3-isoxazolin-5-ona **II** e 3-fenil-5-hidroxi-isoxazol **III** é fundamental para o entendimento do mecanismo de reação, a otimização dos produtos obtidos e a previsão de novos produtos.

Neste trabalho empregamos os métodos *ab initio* (HF/6-31G*) e DFT (B3LYP/6-31G*) na otimização da geometria e obtenção de energia dos compostos mostrados na figura 1.

Figura 1: Tautomêros da fenilisoaxazolona



Os resultados da avaliação de estabilidade dos compostos no vácuo estão descritos na tabela 1. Nos dois métodos estudados o composto mais estável foi o 3-fenil-2-isoxazolin-5-ona **I**. As barreiras de energia entre o composto mais estável e o tautomêro 3-fenil-3-isoxazolin-5-ona **II** é de 6.404173704 e 5.362382432 com os métodos HF/6-31G* e B3LYP/6-31G*, respectivamente. Enquanto que entre o composto **I** e o tautomêro 3-fenil-5-hidroxi-isoxazol **III** o valor encontrado é de 13.94752815 e 11.81136031. Os estudos prosseguem utilizando o efeito do solvente, levando-se em consideração as condições nas quais as reações estão sendo realizadas.

Tabela 1: Energia total (Hartree) e barreiras de energias (kcal mol⁻¹)

Composto	HF/6-31G* (Hartree)	ΔE (kcal mol ⁻¹)	B3LYP/6-31G* (Hartree)	ΔE (kcal mol ⁻¹)
I	-549.0257923	0	-552.3307033	0
II	-549.0155865	6.404173704	-552.3221578	5.362382432
III	-549.0035654	13.94752815	-552.3118807	11.81136031

(CNPq, Novamafrutas)

Márcio M. Martins⁽¹⁾(PQ)*, Hubert Stassen⁽²⁾(PQ)

(1)Universidade Federal de Pelotas, Instituto de Química e Geociências –DQAI, marciomm@ufpel.edu.br

(2)Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química - DFQ

Segunda Derivada Temporal, Função de Correlação Temporal, Dinâmica de Solvatação, Efeito de Cancelamento

A Dinâmica Molecular (DM) permite obter informações em nível molecular de sistemas líquidos e calcular, a partir de propriedades microscópicas, médias canônicas relacionando-as à médias temporais.

O acompanhamento da evolução temporal de propriedades dos sistemas líquidos pode ser feito, no equilíbrio, por funções de correlação temporal (FCT). A dinâmica de solvatação (DS) refere-se ao relaxamento temporal da energia de solvatação (ES), causada por uma perturbação na energia de interação soluto-solvente a um tempo arbitrariamente definido como zero, em um sistema inicialmente no equilíbrio. A ES, definida como a diferença de energia entre solvente-soluto excitado e solvente-soluto fundamental é estudada a partir da expressão para a FCT da ES de acordo com o teorema da flutuação-dissipação é dada abaixo:

$$C(t) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left[\langle \Delta U_j(0) \cdot \Delta U_k(t) \rangle - \langle \Delta U_j \rangle \langle \Delta U_k \rangle \right]$$

É possível desmembrar a FCT coletiva em contribuições de dois ($j=k$) e três corpos ($j \neq k$), e em contribuições repulsivas e atrativas (usando o potencial de LJ 12-6^[1]), e entender melhor a relação que esses termos têm com os processos de relaxação mecânica da ES^[2], visto que funções de diferentes ramos ou de diferentes corpos geralmente apresentam amplitudes com sinais opostos e, ao somarmos as diferentes contribuições, a FCT total apresenta decaimentos extremamente rápidos que mostram apenas o comportamento coletivo do sistema em estudo. A fim de melhorar nossa compreensão dos processos de relaxação mecânica, desenvolvemos uma metodologia que nos permitiu desmembrar as FCTs da ES em contribuições rotacionais e translacionais. Para tanto, segundas derivadas temporais (SDT) das TCFs são definidas para a ES dependendo da distância intermolecular r e da orientação Ω ($\Delta U(r, \Omega)$)^[3], Podemos tomar a derivada temporal da ES, como:

$$\Delta \dot{U}(r, \Omega) = \underbrace{\frac{\partial \Delta U(r, \Omega)}{\partial r} v(t)}_{(\dot{U}_{\text{Translacional}})} + \underbrace{\frac{\partial \Delta U(r, \Omega)}{\partial \Omega} \dot{\Omega}(t)}_{(\dot{U}_{\text{Rotacional}})}$$

E aplica-la à definição de FCT de acordo com o teorema da flutuação-dissipação

$$G_{\text{Trans}}(t) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left[\langle \Delta \dot{U}_{j,\text{Trans}}(0) \cdot \Delta \dot{U}_{k,\text{Trans}}(t) \rangle - \langle \Delta \dot{U}_{j,\text{Trans}} \rangle \langle \Delta \dot{U}_{k,\text{Trans}} \rangle \right]$$

$$G_{\text{Rot-Trans}}(t) = 2 \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left[\langle \Delta \dot{U}_{j,\text{Trans}}(0) \cdot \Delta \dot{U}_{k,\text{Rot}}(t) \rangle - \langle \Delta \dot{U}_{j,\text{Trans}} \rangle \langle \Delta \dot{U}_{k,\text{Rot}} \rangle \right]$$

$$G_{\text{Rot}}(t) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \left[\langle \Delta \dot{U}_{j,\text{Rot}}(0) \cdot \Delta \dot{U}_{k,\text{Rot}}(t) \rangle - \langle \Delta \dot{U}_{j,\text{Rot}} \rangle \langle \Delta \dot{U}_{k,\text{Rot}} \rangle \right]$$

Este trabalho trata de apresentar os resultados de simulações de DS no equilíbrio, de sistemas-modelo nitrogênio-argônio a diversas densidades e promover um estudo comparativo da variação de parâmetros moleculares via SDTs das TCFs da ES, utilizando as definições apresentadas neste resumo.

BIBLIOGRAFIA:

- [1]J.G. Saven, J. L. Skinner, J. Chem. Physics, **99** (1993), 4391
 [2]M.M. Martins, H. Stassen, J. Chem. Physics, **118**(12), 2003, 5558
 [3]W.A. Steele, Mol. Physics, **61**(4), 1987, 1031

Alejandro López-Castillo (PQ)

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

KeyWords: hydrogen molecule, semiclassical, chemical bond

The H₂ molecule was considered since it is the simplest molecule, which contains the basic ingredients to understand the chemical bond. While atomic and molecular systems have been “solved” by quantum mechanics with help of the computer, it cannot be grasped, unless we find some more direct and intuitive approaches. One of these is the direct use of classical mechanics with proper allowance for the necessary modifications that are required by quantum mechanics, i.e., the semiclassical theory.

The hydrogen molecule as a restricted three-body problem is a mixed chaotic system, which was studied classically as an extension of the helium atom [1]. Several types of orbits were found for that two-fixed-center system, e.g., one dimension medial and axial orbits [2], Bohr's and Langmuir's orbits [3]. In particular, those one-dimensional orbits present fundamental classical characteristics to describe the chemical bond, i.e., motions of the electrons with relative stability in the perpendicular plane of the chemical bond axis and their distribution around the nuclei. We give a first classical/semiclassical insight on Ruedenberg's theory about origin of the chemical bond.

Some one-dimensional periodic orbits are considered in order to make a global quantization (trace formula and zeta function) of that molecular chaotic system. We show for the first time semiclassical (electronic) energies of the ground state and the first triplet state and also a low-resolution spectrum for approximately 40 states of the hydrogen molecule [2].

[1] D.Wintgen, K.Richter, and G.Tanner, *Chaos*, **2**, 19 (1992).

[2] A.López-Castillo, submitted to *Chaos*.

[3] A.López-Castillo, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4516 (1996) and *Phys. Rev. A*, **58**, 1846 (1998).

[4] K.Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 326 (1962).

(FAPESP)

Alejandro López-Castillo* (PQ), Rogério A. Ferreira (IC)

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

KeyWords: wavelet, phase-space, Husimi function

The current interpretation about the wavelet transform of a wavefunction considers that it can describe the quantum phase space [1,2]. However, it is possible to verify that interpretation cannot be acceptable.

The wavelet transform is given by [1,2]

$$C^{a,b}(\varphi(x)) = |a|^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} G((x-b)/a) \varphi(x) dx,$$

where the function $G(x)$ is the wavelets mother, e.g., a Gaussian function or any derivative of that and $\varphi(x)$ is, e.g., a hydrogenlike wavefunction. Currently, b is considered a position parameter and $1/a$ is homogeneous to a momentum [1]. An equivalent wavelet transform can be given by $C^{c,d}(\phi(p_x))$, where $\phi(p_x) = FT[\varphi(x)]$ is the Fourier transform of $\varphi(x)$. If $C^{a,b}(\varphi(x))$ describes the phase space then $C^{c,d}(\phi(p_x))$ must describe equally. However, those two functions do not have equivalent symmetries for position and momentum as can be easily seen.

The following heuristic procedure (simple product) can include that symmetry

$$C^{a,b}(\varphi(x)) \cdot C^{c,d}(FT[\varphi(x)]) = |a \cdot c|^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G((x-b)/a) G((p_x-d)/c) \{\varphi(x) \cdot FT[\varphi(x)]\} dx dp_x$$

or, in general, it is possible to define a double wavelet transform (DWT) as

$$C^{a,q/g/a,p}(T[\varphi(x)]) = g^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G((x-q)/a) G((p_x-p)/a/g) \{T[\varphi(x)]\} dx dp_x,$$

where $b \equiv q$, $d \equiv p$, $a \cdot c = g$ and $T[\varphi(x)]$ an transformation of the $\varphi(x)$.

If a DWT describes the quantum phase space the widths of G 's must be connected by $a \cdot c = g = \hbar$ in order to obey the Uncertainty Principle. In particular, if G is a Gaussian function (coherent ground-state of the harmonic oscillator) and $T[\varphi(x)]$ is the Weyl transform of the $\varphi(x)$, i.e., the Wigner function [3], it is possible to identify the DWT as a Husimi function [3]. Husimi function describes coherently the quantum phase space with the uncertainty minimum [3]. Therefore, we obtain that the Husimi function is a particular case of DWT and usual wavelet transform could not describe correctly the quantum phase space.

In general, G (and also $T[\varphi(x)]$) can be any function in order to obtain generalized Husimi functions and DWT. In these studies, we consider the flexibility of the wavelet transform [1,2] to describe and to illustrate correctly the quantum phase space.

[1] P. Fischer and M. Defranceschi, Int. J. of Quantum Chem., **45**, 619 (1993).

[2] J. L. Calais, Int. J. of Quantum Chem., **58**, 541 (1996).

[3] M.C.Gutzwiller, *Chaos in Classical and Quantum Mechanics*, Springer, New York (1990).

Mauro C. C. Ribeiro (PQ) mccribei@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 26077, CEP 05513-970, São Paulo, SP

Palavras-Chaves: *molecular dynamics, aqueous solution, collective dynamics*

It has been found by X-ray diffraction measurements that an intermediate-range order (IRO) develops in aqueous solutions containing di- or trivalent cations.¹ IRO is manifested in the static structure factor, $S(k)$, by the occurrence of a *pre-peak*, which is a peak at relatively low wave-vector, $k \sim 0.9 \text{ \AA}^{-1}$, so that it indicates the presence of order in a relatively extended spatial range, say 10.0 \AA , in real space. X-ray diffraction data were reproduced with the so-called liquid-type quasi close-packing model,¹ in which a hypothetical large cubic arrangement is assumed for the high valence cations in order to minimize strong Coulombic repulsions between M^{2+} or M^{3+} species.

In this work, molecular dynamics (MD) simulations of aqueous solutions of salts have been performed in order to reveal the nature of IRO. Instead of focusing on a particular system, simple models have been used allowing a systematic view on the trends of IRO in aqueous solutions when basic features are changed, namely, ionic charge and concentration. The starting model is a realistic one, in the sense it mimics LiCl aqueous solutions. From this starting model, we systematically changed it by assigning +2 or +3 formal charge to the cations. The model for water is the well-known SPC/E model. The MD simulations were performed in a cubic cell containing 1000 species. The size of the cubic box was typically $L \sim 31 \text{ \AA}$, so that the smallest wave-vector available in the simulations was $k = 2\pi/L = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$. For each of three cations (M^+ , M^{2+} , and M^{3+}), three different concentrations were simulated by replacing an appropriate number of water molecules by ions. Taking LiCl as the reference salt, the three concentrations for MCl solutions correspond to ca. 1.0, 2.0, and 4.0 M. Production runs were not less than 100.0 ps long. Long-range Coulombic interactions were handled with the Ewald sum method. Further details of simulations can be found in reference 2.

Equilibrium structures of the simulated systems are investigated in both the real space, by using radial distribution functions, $g(r)$, and in the reciprocal space by $S(k)$. Partial cation – cation radial distribution functions shows a sharp peak at ca. 10.0 \AA when cation charge increases. Partial cation – cation $S_{\alpha\beta}(k)$ for MX_2 and MX_3 solutions display well-defined oscillations. An intense peak at $k \sim 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ is responsible for the pre-peak observed in the experimental total $S(k)$, after proper weighing by concentration and length scattering of each species. The occurrence of pre-peak in the partial water – water $S_{\alpha\beta}(k)$ is a direct consequence of water molecules in the first hydration shell around high valence cations. Thus, MD simulations fully corroborate the most fundamental assumption of the quasi close-packing model,¹ in which high valence cations are placed in relatively long distances between each other in order to minimize Coulombic repulsions. Three other relevant experimental findings¹ are corroborated by MD simulations: the pre-peak shifts to higher wave vector with increasing concentration, the counter-ion will contribute destructively to the pre-peak if its scattering power is made higher, and the pre-peak is washed out in case of a symmetric salt such as M^{2+} plus X^{2-} .

Taking the MX_3 aqueous solution as a model system, we then show how high frequency collective dynamics (longitudinal acoustic, LA, modes) responds to the IRO. Calculated longitudinal current spectra of MX_3 aqueous solution exhibits a second excitation when the wave vector becomes larger than ca. 0.5 \AA^{-1} , which is *not* to be assigned to the well-known transverse-like dynamics observed in pure water.³ This new branch of collective excitations, $\omega(k)$, is associated to the dynamics of M^{3+} species plus water molecules in their first hydration shell, so that its pseudo-Brillouin zone is determined by the main peak of the cation – cation partial $S_{\alpha\beta}(k)$, *i.e.* the pre-peak observed in total $S(k)$. Interestingly, the branch corresponding to pure water is still observed almost unperturbed in MX_3 solution, despite of very large enhancement of viscosity upon addition of salt. (Viscosity has been calculated by integrating the time correlation function of off-diagonal terms of the stress tensor). In pure water, it has been proposed that transition of the collective dynamics from viscous to elastic regime at high k is due to a local structural relaxation process assigned to the making and breaking of local hydrogen bonds.³ We show that short-time dynamics of hydrogen bonds between water molecules that do not belong to the first hydration shell of M^{3+} cations is similar to pure water. Thus, at high (k, ω) range, one can think the collective dynamics of MX_3 aqueous solution as resulting from two contributions, that is, a subsystem of M^{3+} cations, together with their nearest neighbour shell of water molecules according to the liquid-type quasi-close-packing model for IRO, plus a subsystem of ‘bulk’ water.

1. M. A. Marques, M. I. Cabaço, M. I. B. Marques, A. M. Gaspar, *J. Phys.: Condens. Matt.* **14**, 7427 (2002).

2. M. C. C. Ribeiro, *J. Phys.: Condens. Matt.* **17**, 453 (2005).

3. G. Ruocco, F. Sette, *J. Phys.: Condens. Matt.* **11**, R259 (1999).

GERAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO INICIAL DE UM SISTEMA POLIMÉRICO PARA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL USANDO O PROGRAMA PACKMOL

¹Luciano T. da Costa , ²Leandro Martinez, ¹Mauro C. C. Ribeiro.

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

Email: luciano@iq.usp.br

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química – UNICAMP, Campinas-SP CEP 13083-970.

Email: lmartinez@iqm.unicamp.br

Uma das primeiras etapas em toda simulação computacional é a obtenção de configurações iniciais. Para sistemas considerados pequenos, que envolvem moléculas com no máximo 10 átomos, pode-se fazer uso de métodos já estabelecidos na literatura, como o algoritmo baseado em uma caixa cúbica de geometria FCC¹ (cúbica de face centrada), em que as moléculas são dispostas em uma rede cristalina. Alguns softwares de código fechado² permitem a geração de configurações iniciais de alguns sistemas de maior complexidade. As metodologias empregadas não são, no entanto, capazes de gerar quaisquer sistemas. O programa Packmol, desenvolvido por Martínez e Martínez^{3,4}, tem sido aplicado com sucesso para a geração de configurações iniciais de sistemas complexos, desde pequenas moléculas até macromoléculas solvatadas por água⁵. A construção de uma caixa de simulação contendo cadeias de polímeros não é uma tarefa trivial. Dificilmente uma configuração ordenada (cristalina) pode ser gerada sem que haja sobreposição dos átomos. Ainda mais, não é desejável que as configurações iniciais sejam regulares, já que a relaxação do sistema polimérico para uma estrutura de equilíbrio pode ser muito lenta. O tempo despendido para se atingir o equilíbrio de energia será elevado. No presente trabalho, mostramos o êxito na construção de caixas cúbicas de simulação do sistema contendo 30 cadeias de polioxiétileno (POE), 100 cátions 1-metil 3- N-álquil imidazólio e 100 ânions hexafluorofosfato. Ao todo são 3200 partículas. Mostramos a configuração de Dinâmica Molecular (MD) gerada pelo programa Packmol, na qual todos os átomos do sistema são colocados na caixa sem que haja sobreposições entre átomos de moléculas diferentes. Para atingir a pressão e a temperatura desejadas, uma simulação por MD foi realizada no *ensemble* NpT e a energia potencial e a densidade atingem o equilíbrio após cerca de 200 a 400 ps de simulação. Uma relaxação da energia nesta escala de tempo para estes sistemas é considerada razoável, já que o estudo das propriedades macroscópicas requer simulações de vários nanosegundos, e o tempo de simulação, a depender do software e arquitetura computacional disponível, tem duração de dias ou até meses. Este trabalho mostra que a geração de configurações iniciais de MD de uma solução polimérica pode ser feita de forma eficiente usando o pacote Packmol e simulações rápidas no *ensemble* NpT.

1- Allen, M. P. e Tildesley, D. J. Oxford University Press, New York, 1997.

2- Humphrey, W. *et al.* J. Molec. Graphics. 14, 33, 1996.

3- Martínez, J. M., Martínez, L., J. Comp. Chem. 24, 819, 2003.

4- Disponível em: <http://www.ime.unicamp.br/~martinez/packmol>

5-. Martins, L. R. *et al.* J. Phys. Chem. B 108, 19687, 2004.; Moreira, N. H., Skaf, M. S., Prog. Coll. Pol. Sci. 128, 81, 2004.

(CNPq) (FAPESP)

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO SOBRE A ESTRUTURA DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS BASEADOS EM LÍQUIDOS IÔNICOS.

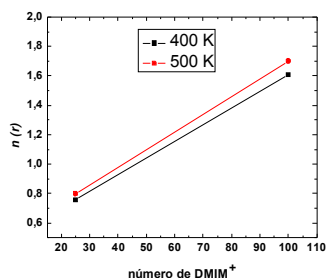
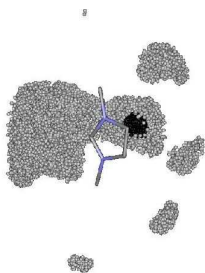
¹Luciano T. da Costa (PG) e ¹Mauro C. C. Ribeiro (PQ).

(1) – Instituto de Química - Universidade de São Paulo – Laboratório de Espectroscopia Molecular, CP 26077 CEP 05513-970, São Paulo SP, Brasil.

PALAVRAS-CHAVE: líquido iônico, dinâmica molecular, polímeros eletrólitos.

Eletrólitos poliméricos tem sido investigados pelos mais diversos ramos científicos, possuindo atualmente uma importância fundamental em aplicações tecnológicas, especialmente no desenvolvimento de materiais condutores aplicados a baterias de lítio. O presente trabalho faz uso da Dinâmica Molecular (MD) no estudo de sistemas contendo 30 cadeias com 80 átomos de poli(oxietileno) (POE) em três concentrações diferentes de líquidos iônicos baseados no cátion 1-metil-3-alkilimidazólio e ânion hexafluorofosfato (PF_6^-). Três concentrações foram simuladas, escolhidas com base nos modelos de concentração para o sistema POE/ LiClO_4 ¹, tendo 25, 50 e 100 pares de íons. O modelo atomístico utilizado para as espécies foi de átomos unidos. Simulações de MD no *ensemble* NVE foram realizadas com tempo de integração de 1,0 fs e etapa de produção de 2,0 ns para cada concentração, em temperaturas de 373 K, 400 K e 500 K. Análises do fator de estrutura estático ($S(k)$) e da função distribuição radial ($g(r)$) foram realizadas. Cálculos de $S(k)$ mostram um pré-pico em vetor de onda pequeno e um pico em vetor de onda $2,0 \text{ \AA}^{-1}$, resultados similares aos calculados recentemente para o sistema POE/ LiClO_4 ¹. A distribuição de pares evidencia a ocorrência de domínios locais: aglomerados de líquidos iônicos e íons na vizinhança da cadeia do polímero. Histogramas da ocorrência de vizinhos revelam que no máximo dois cátions estão presentes na primeira camada de vizinhos do oxigênio (POE). Concentração maior de íons produz um aumento do número de coordenação cation-ânion, concordantes com o esperado na literatura, ainda que não tão pronunciados se compararmos com os sais fundidos simples em POE¹. Um aumento de 100 K na temperatura não altera substancialmente a coordenação cation-ânion do líquido iônico. O número de oxigênios da cadeia vizinhos ao cátion é de no máximo 5, estando o cátion posicionado em relação ao O (POE) pelo carbono menos negativo do anel imidazólio. Para visualizar e compreender melhor estes domínios fez-se um estudo do mapa de densidade de probabilidade de ânions em torno do cátion. Estes resultados revelam que o ânion se localiza preferencialmente acima e abaixo do anel, bem como frontalmente ao carbono menos negativo do cátion imidazólio. Uma distribuição gaussiana do raio de giro (R_g) é atingida após 1,0 ns de MD, comportamento esperado pela estatística de polímeros². Resultados mostram R_g igual a 16,4 Å para a cadeia de POE, valor maior que o encontrado para POE em LiClO_4 ¹, igual a 10,0 Å, e POE puro, R_g igual a 13,0 Å. Além disso, há menos formação de par iônico em relação ao sistema POE/ LiClO_4 quando aumentamos a concentração de líquido iônico.

1. Leonardo J. A. Siqueira e Mauro C. C. Ribeiro, *J. Chem. Phys.* **122**, 194911 (2005).
2. J. E. Mark e P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1415 (1965). (CNPq) (FAPESP)



Patrícia P. Lima^{1,3} (PG)*, Rute A. Sá Ferreira¹ (PQ), Ricardo O. Freire³ (PG), Filipe A. A. Paz² (PQ), Severino A. Júnior³ (PQ), Luis D. Carlos¹ (PQ), Oscar L. Malta³ (PQ) patriciaplima@renami.com.br

¹Departamento de Física, Universidade de Aveiro, CICECO, 3810-193, Aveiro, Portugal

²Departamento de Química, Universidade de Aveiro, CICECO, 3810-193, Aveiro, Portugal

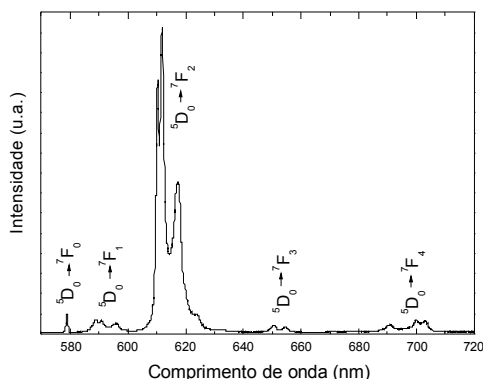
³Departamento de Química, CCEN, UFPE, Cidade Universitária, Recife-PE, 50670-901, Brasil

Palavras-Chaves: Íons Lantanídeos, Modelo Sparkle, Rendimento Quântico.

Nos últimos anos as propriedades luminescentes dos complexos de íons lantanídeos têm sido bastante investigadas, uma vez que estes podem ser considerados promissores dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs) quando apresentam elevado rendimento quântico de emissão. Esses complexos podem ter aplicações tais como, dosímetros, diodos emissores de luz (OLEDs) e marcadores luminescentes em fluoroimunossaios.[1-3]

Neste trabalho novos complexos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$; 4,4'-bpy = 4,4'-bipiridina; btfa = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanediona) foram sintetizados e um estudo espectroscópico detalhado foi realizado. A fórmula geral foi confirmada através de análise elementar e estrutura cristalográfica, a qual indicou que os complexos são estruturalmente similares. A geometria do estado fundamental dos complexos foi calculada usando o modelo Sparkle/AM1 [4] implementado no pacote MOPAC93r2.

Os parâmetros de intensidades 4f-4f (Ω_λ) foram determinados experimentalmente a partir do espectro de emissão (Fig. Abaixo) do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ obtido a temperatura ambiente e comparados com os valores teóricos.



De acordo com a posição do estado tripleto de mais baixa energia observado no complexo de Gd^{3+} e com as taxas de transferência de energia calculadas para o complexo de Eu^{3+} , a transferência de energia ocorre via mecanismo de troca, sendo predominante do estado tripleto do ligante para os níveis $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} . Uma boa concordância foi obtida entre o rendimento quântico de emissão experimental (38%) e o teórico obtido a partir dos dados cristalográficos e do modelo Sparkle (ambos 46%). Os resultados indicam que o novo complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$ aqui estudado é um promissor DMCL.

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

[2] R. Reyes, M. Cremona, E. E. S. Teotônio, H. F. Brito, O. L. Malta *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 396, 54.

[3] N. Sabbatini, M. Guardigli, I. Manet, R. Ziessel, J. M. Lehn, *Med. Biol. Environ.* **1995**, 23, 101.

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

(CAP 024 Rotational Barriers and Electronic Properties of the Fluorene Dimer Through Quantum Chemical Methods

(CAPES, RENAMI, CNPq, FCT-Portugal)

Rotational Barriers and Electronic Properties of the Fluorene Dimer Through Quantum Chemical Methods

Melissa F. S. Pinto¹ (PG) e Milan Trsic¹ (PQ)

melissa@iqsc.usp.br

¹ Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos – USP.

Av. Trabalhador São-carlense, 400, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos, SP- Brasil.

Keywords: fluorene, quantum chemistry, rotational barrier.

The discovery of electroluminescence properties for conjugated polymers and their promising technological potentialities have stimulated many experimental, as well as theoretical researches, aimed to understand the behaviour of their structural, electronic and optical properties. These materials can be applied as electronic or optical devices^{1,2}.

Polymeric derivatives of fluorene contain an inherent conjugated chain and, among other applications, are investigated for the design of light-emitting displays (OLEDs or OLECs)^{3,4}.

In this work we aim to investigate how the electronic and structural properties are affected by the torsional angle variation of the fluorene dimer, Figure 1. We employed the semiempirical AM1 and *ab initio* methods, increasing hierarchically the basis sets. Thus, internal rotational barriers, were built varying the dihedral angle, τ , of the fluorene dimer, Fig. 1, between 0-180° in 5°, since it is a symmetrical molecule. The maximum and minimum points were characterized through frequency and configuration interaction (CI) calculations, to obtain the absorption electronic spectra, using the ZINDO/S method. All calculations were performed using the G03 program⁵.



Figure 1. Fluorene dimer and its dihedral angle, τ , varied between 0°-180° at every 5°, for the rotational barriers construction.

The results obtained with several methods employed identified the geometries of 0°, 90° and 180° as being the most unstable. The points of minimum are 45° and 135°, and they were better identified with the increase of the Pople basis sets. We also observed the influences of dihedral angle variation on electronic structure of the fluorene dimer, with indication of significant modifications in its electronic absorption spectrum.

Our results may show relevant for the understanding of the behavior of fluorene polymers and the improvement or planning of new materials with specific properties.

References

- [1] Grice, A., et al., Appl. Phys. Lett. (1998), 73, 629-631.
- [2] Cornil, J., et al. J. Chem. Phys. 2003, 118, 6615-6623.
- [3] Yang, R. Q, et al. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2005, 43, 823-836.
- [4] Belletete, et al. Macromolecules 2001, 34, 2288-2297.
- [5] Frisch, M. J. T., et. al. Gaussian 03, Revision-B.4; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.

(CAPES, CNPq, FAPESP)

Ranylson M. L. Savedra¹ (IC), Melissa F. S. Pinto¹ (PG) e Milan Trsic¹ (PQ)

marcello@grad.iqsc.usp.br

¹ Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos – USP.
Av. Trabalhador São-carlense, 400, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos, SP- Brasil.

Keywords: retinal analogs, semiempirical, *ab initio*

Retinal and its analogs have been studied for the development of drugs¹ as well as optical devices known as hybrid technology², which combine semiconductor devices and organic molecules to control the intensity of the image³. Although wide knowledge about retinal applications and its biochemical events, remains obscure its isomerization processes⁴ that makes this molecules photoelectronic transmitters.

The increasing interests in molecules similar to retinal are mainly due to their possible application for the improvement of devices with high capacity to storage data³.

We present the results obtained for four retinal derivatives, with *trans* conformation, in their ground state. The structural, electronic and physico-chemical properties were studied using quantum chemical methods (semiempirical and *ab initio*) to evaluate the modifications caused by the insertion of substituents.

Among our results, these analogs have in common some characteristics that can be highlighted: as much larger as the energy of the frontier orbitals, smaller is the contribution of present atoms in the rings of the studied molecules; other their result in common is that the molecules have the main contribution of frontier orbitals in the z axis, due to the planarity assumed by them. These results are important because they show a probable route for the electronic “flow” in the molecules, which would be in direction to the carbonyl of aldehyde group. Regarding the energy difference of the frontier orbitals, HOMO and LUMO, there was a decrease of the energy gap caused by the introduction of substituents in ca 0.20 eV in comparison with the retinal gap.

References

1. Polyakov, N.E., et al., *Photoinitiated Electron Transfer Interaction of All-trans Retinal with Electron Donors and Acceptors*. J. Photochem. Photobiol. A, 1997. **107**: p. 55-62.
2. Lensu, L., et al., *Photoelectric properties of bacteriorhodopsin analogs for color-sensitive optoelectronic devices*. Optical Materials, 2004. **27**(1): p. 57-62.
3. Birge, R.R., *Photophysics and Molecular Electronic Applications of the Rhodopsins*. Annu. Rev. Phys. Chem., 1990. **41**: p. 683-732.
4. Karnaukhova, E., et al., *Bioactivity of Visual Pigments with Sterically Modified Retinal Analogs*. Bioorg. Chem., 1999. **27**: p. 372-382.

(CNPq, FAPESP)

Thaciana Malaspina* (PG), Kaline Coutinho (PQ) e Sylvio Canuto (PQ) *thaciana@if.usp.br

Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

PALAVRAS-CHAVES: AIP₃, extrapolação, cálculos *ab initio*.

Os sistemas formados por alumínio e fósforo (Al_nP_m) são particularmente interessantes devido ao desenvolvimento tecnológico associado aos semicondutores III-V. Neste contexto, uma questão natural surge quando pensamos nas propriedades destes sistemas quando aumentamos o tamanho dos aglomerados e chegamos aos limites de bulk. Na linha destes estudos o estado fundamental do AIP₃ na sua forma neutra aparece como um sistema molecular de grande interesse teórico. Estudos recentes mostram que AIP₃ existe em duas formas isoméricas com energias muito próximas. A competição entre a estabilidade relativa desses isômeros tem despertado atenção, mas a estabilidade relativa ainda é motivo de incerteza. Neste trabalho, investigamos a estabilidade desses dois isômeros do AIP₃ neutro em suas simetrias prováveis C_{2v} e C_s. Inicialmente, realizamos cálculos de otimização de geometria nos níveis MP2/aug-cc-pVTZ e B3LYP/cc-pVTZ. Nos dois níveis de cálculo determinamos as frequências vibracionais e certificamos que as estruturas são de fato mínimos de energia. Para analisar sistematicamente a contribuição do efeito da correlação eletrônica na estabilidade relativa, realizamos diversos cálculos pós-HF. Utilizamos nesta análise métodos de MP2 a CCSD(T), método baseado na teoria dos orbitais de Brueckner, BD e BD(T) e aproximação G3. Adicionalmente, quatro funcionais de densidade diferentes foram utilizados. Os cálculos de mais alto nível indicaram a simetria C_{2v} como a mais estável, embora a diferença de energia entre as simetrias C_{2v} e C_s não ultrapassasse 1.5 kcal/mol. Destes cálculos, observamos que as excitações triplas dão uma valorosa contribuição na energia relativa dos sistemas em questão. Para determinar os resultados no limite de base infinita, adotamos o conjunto de funções-base correlation-consistent cc-pVXZ, com X = 2,3,4 e 5. Estes resultados foram usados em quatro diferentes métodos de extrapolação a fim de se determinar o limite de base infinita. Em nosso melhor nível de cálculo, CCSD(T), e incluindo correções vibracionais de ponto zero, obtivemos que o isômero na simetria C_{2v} é mais estável que na simetria C_s por 1.6 kcal/mol. Obtivemos também um mapa de superfície de potencial que mostra a localização dos dois estados de energia do sistema AIP₃. Este trabalho mostra que a molécula de AIP₃ na simetria C_{2v} é mais estável que na simetria C_s e que estes dois isômeros são igualmente prováveis e independentes. Em todos os cálculos realizados neste trabalho utilizamos o programa Gaussian 03. (CNPq e FAPESP)

Martha T. de Araujo¹ (PQ)*, J. Walkimar de M. Carneiro^{2,3} (PQ), Alex G. Taranto⁴ (PQ)

¹Departamento de Físico-Química, ²Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica, ³Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, UFF, Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-150, Niterói, RJ, Brazil. ⁴Departamento de Saúde, UEFS, Feira de Santana, BA, Brazil.

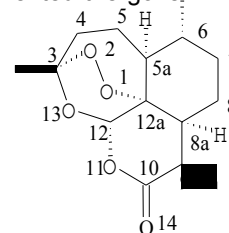
Keywords: malaria, artemisinin, mechanism of action.

Malaria is a parasitary disease that affects millions of people in the world killing twice more than AIDS and much more than any other infectious disease. Among the more compromised countries are India, Brazil, Afganistan and Chine. In Brazil it is estimated that 50% of mortality in the native population is caused by malaria. The International Organization of Doctors Without Borders (DBW) has oriented the governments to use derivatives of artemisinin to prevent the spread of the epidemy.

Artemisinin (1) is a sesquiterpene lactone with an endoperoxide bridge used against chloroquine resistant strains of *Plasmodium falciparum*, an agent causing malaria. Due to their potency and low toxicity, artemisinin and its derivatives have been used in the malaria's treatment in the last 20 years, but some disadvantages observed in clinic studies suggested the development of new antimalarial drugs based on artemisinin.

The mechanism of action of artemisinin is still under debate. The more accepted among them indicates that the reaction between artemisinin and Fe(II) or heme starts with a single electron transfer from the Fe(II) ion to the peroxide bond resulting in two possible oxygen centered radicals which are rearranged to produce a secondary carbon-centered anion radical, which was proposed as a potentially citotoxy specie.

In the present work, the conductor-like solvation model (COSMO) using polarizable continuum model (PCM) was employed to calculate the relative stability of intermediate radicals derived from artemisinin. The compounds studied have their nonperoxidic oxygen atom of the trioxane ring and/or the carbonyl group replaced by a CH₂ unit. The effect of stereochemistry was also analized in compounds differing only in the stereochemistry of carbons 3, 12 and 12a. The calculations were performed in polar (water) and apolar (tetrahydrofuran) solvent at the density functional level (DFT/B3LYP) using the 6-31g(d) basis set. Relative stabilities were calculated by means of isodesmic equations using artemisinin as reference. It was found that replacement of oxygen atoms decreases the relative stability of the anionic radical intermediates. The degree of these destabilization is reduced in the presence of solvent, being lesser in water than in THF. The dipole moment and the corresponding solvation free energies of these species modulate this effect. Compounds with inverted stereochemistry were found to be slightly more stable than those with the artemisinin-like stereochemistry, although the corresponding radicals centered on oxygen are destabilized. Additionally, radicals centered on carbon were found always more stable than the corresponding radicals centered on oxygen. These relative stabilities may modulate the antimalarial potency.



1

Wu, W. M.; Wu, Y.; Wu, Y. L.; Yao, Z. J.; Zhou, C. M.; Li, Y.; Shan, F. J. *Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 3316-3325.

Avery, M. A.; Fan, P.; Karkle, J. M.; Bonk, J.D.; Miller, R.; Goins, D.K. *J. Med. Chem.* 1996, 39, 1885-1897.

C. Arantes; M.T. de Araujo; A. G. Taranto; J. W. de M. Carneiro, *Int. J. Quant. Chem.*, vol 103, issue 5, 749-762, 2005.

(CNPq, CAPES)

Eluzir P. Chacon (PG)^{1,2}, José Walkimar de M. Carneiro(PQ)^{1,2} and Maria D. Vargas(PQ)²

¹Programa de Pós-graduação em Química Orgânica, Instituto de Química, UFF.

²Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química –UFF.

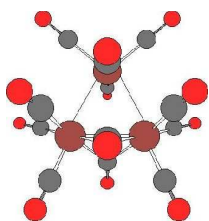
Outeiro de São João Batista, s/n, 24020-150 Niterói – RJ.

walk@vm.uff.br

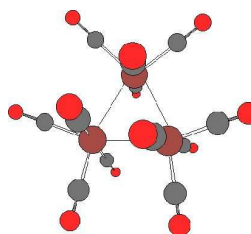
Keywords: *triirondodecacarbonyl*, *DFT*, *fluxionality*

The fluxionality of carbonyl ligands around the core metal cluster of triiron- dodecacarbonyl [$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$] is one of the most interesting features in this molecule. In its most stable form, [$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$] has ten terminal CO's and two asymmetric μ_2 -carbonyls bridging the shortest edge of the iron triangle¹. However, IR and NMR spectra in solution and in the solid state have shown that terminal and bridging CO ligands undergo fast exchange, mainly inter-converting between the bridged (1) and the terminal (2) forms. Several mechanisms²⁻⁵ have been proposed to explain such ligand exchange or ligand fluxional processes. In the present work we use the DFT B3LYP hybrid functional to investigate structures, energies and barriers height for several proposed mechanisms. Geometries were fully optimized at two different levels. As a first approach (level 1) we used the LANL2DZ pseudopotential, which incorporates an effective core potential plus a double-zeta basis set for the iron atoms and the D95V basis set for the carbon and oxygen atoms. As a second approach (level 2) we replaced the D95V basis set on carbons and oxygens by the more extense 6-31+G(d) basis set, while retaining the LANL2DZ for the iron atoms. At level 1 only the bridged C_2 form (1) is a minimum. The all terminal D_3 form (2) was found as a second order saddle point, about 7.8 kJ/mol higher in energy. In contrast, at level 2 only the D_3 form (2) was found as a minimum, 1.3 kJ/mol lower than the bridged C_2 form (1). At both levels several transition structures could be located. The relative energies for these structures show that the barriers for full scrambling of all carbonyls are very low. As an example, the concerted bridge opening-bridge closing mechanism involves a barrier which is only of the order of 7.0 kJ/mol. In conclusion, our calculations reinforce experimental findings and show that the potential energy surface for carbonyl exchange is very flat. Different minima of similar energies can be located, depending on the basis set. Activation barriers for carbonyl exchange are also of low energy.

(1)



(2)



¹ C.H.Wein and L.F.Dahl. *J.Am. Chem.Soc.* 1969, 1351.

² F.A.Cotton and J.M.Troup.*J.Am.Chem.Soc.* 1974, 4155.

³B.E.Mann.*Organomet.* 1992, 11, 481.

⁴D.Braga et al. *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1990, 3517.

⁵ H.Dorn et al. *Inorg.Chim.Acta.* 1981, 54, L71.

Método Quasi-Newton: Uma alternativa eficiente para a parametrização do potencial de Lennard-Jones (12-6).

Juliana Fedoce Lopes(PG)^{1,2}, Victor Ströele de A. Menezes(IC)², Hélio A. Duarte(PQ)¹, Willian R. Rocha(PQ)³, Wagner B. De Almeida (PQ)¹, Hélio F. Dos Santos(PQ)² juliana@netuno.qui.ufmg.br

¹Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Campus Pampulha, CEP 31270-901, Belo Horizonte, MG, BRASIL. ²NEQC: Núcleo de Estudos em Química Computacional, Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Martelos, CEP 36036-330, Juiz de Fora, MG, BRASIL. ³Departamento de Química Fundamental, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, CEP 50670-901, Recife, PE, BRASIL.

Palavras-Chaves: Potencial Intermolecular, Parâmetros Lennard-Jones, Método Quasi-Newton.

A parametrização de potenciais intermoleculares é uma etapa fundamental em estudos de simulação computacional de sistemas em fase condensada. A parte mais delicada e trabalhosa na definição destes potenciais é exatamente a obtenção dos vários parâmetros contidos em suas expressões. Um dos potenciais mais aplicados em simulação clássica é o Potencial de Lennard-Jones (12-6) mais Coulomb¹, apresentado na equação (1).

$$U_{\alpha}^k(r_{ij}; \{\epsilon_{ij}, \sigma_{ij}\}) = 4 \sum_i^A \sum_j^B \left\{ \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} \quad (1)$$

Atualmente, existem parâmetros (LJ 12-6) bem desenvolvidos para um grande número de espécies químicas. Normalmente estes valores são obtidos através de ajustes numéricos do potencial clássico a dados experimentais ou teóricos. A complexidade do algoritmo utilizado está diretamente relacionada com a diversidade e com o número de sítios ou átomos do sistema. Isto geralmente impossibilita a utilização de programas já desenvolvidos e que funcionam bem para moléculas pequenas e simétricas. O método Quasi-Newton² foi escolhido para ser utilizado em nosso trabalho. Uma das dificuldades numéricas deste método é a obtenção das expressões analíticas para a primeira e segunda derivadas da função a ser minimizada (eq. 2), com o objetivo de criar o gradiente e a matriz Hessiana. Uma das vantagens é a garantia da convergência, desde que os valores iniciais para as variáveis sejam escolhidos adequadamente. A função que deve ser minimizada (eq.2) possui, como variáveis, os parâmetros atômicos de Lennard-Jones (σ_i , σ_j , ϵ_i , ϵ_j) e é uma expressão que define a diferença entre o potencial clássico e o potencial calculado quanticamente através de cálculos *ab initio*.

$$f(\sigma_i, \sigma_j, \epsilon_i, \epsilon_j) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n w^k (U_{C1}^k - U_Q^k)^2 \quad (2)$$

Para a implementação utilizamos a linguagem Fortran 77. As cargas atômicas não são ajustadas durante o procedimento, no entanto, seus valores, necessários à descrição da função do potencial clássico, são obtidos dos cálculos quânticos (ChelpG) e mantidos fixos. Como os parâmetros são obtidos individualmente, assumimos as definições atômicas para as variáveis σ_i , σ_j , ϵ_i e ϵ_j . e optou-se por utilizar a média geométrica para ambos os parâmetros: $\sigma_{ij}=(\sigma_i \sigma_j)^{1/2}$; $\epsilon_{ij}=(\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$. Ao final do procedimento, os parâmetros atômicos do potencial de Lennard-Jones são obtidos.

O procedimento foi inicialmente testado para a molécula de cisplatina e alguns análogos obtendo-se resultados estatisticamente satisfatórios. A princípio, este procedimento pode ser aplicado a qualquer sistema químico, desde que se forneça como dados de entrada os valores de energia e distância entre os sítios atômicos calculados para uma curva de energia potencial. Deve-se enfatizar que, apesar da eficiência do método, a utilização do programa deve ser fundamentada em conceitos físicos e químicos, principalmente na definição das curvas de potencial quânticas e dos valores iniciais para as variáveis de ajuste.

¹ M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, (1987). ² *Numerical Recipes In Fortran 77: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press., Numerical Recipes Software, (1986-1992). Agradecimentos: CAPES, CNPq, FINEP, FAPEMIG.

José Walkimar de M. Carneiro¹ (PQ) and Mauricio Tavares de M. Cruz² (PG)

¹Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal Fluminense – UFF

²Pós-Graduação em Química Orgânica, Universidade Federal Fluminense - UFF,
tavaresdemacedo@ig.com.br

keywords: DFT, Pd clusters, γ -alumina

Hydrogenation of carbon-oxygen double bond on a metallic catalyst surface is an important process, mainly in the production of specific stereoisomers of alcohol derivatives. In order to understand the mechanism for the estereodifferentiation one must know the adsorption mode of the carbonyl group over the metallic surface. Therefore we decided to study the adsorption of compounds containing carbonyl group over Pd surfaces, taking formaldehyde as a prototype. Two coordination modes for adsorption of aldehydes have been reported from experimental characterization techniques. In the first one, called 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. Semi-empirical extended Hückel calculations showed that the η_2 adsorption form is the preferential one, with adsorption energy of – 31.8 kcal/mol. HREEL experiments also showed the η_2 form as the most probable.

In the present work we study the adsorption of formaldehyde on palladium supported on γ -alumina. The DFT (B3LYP) method with the LANL2DZ pseudopotential was employed to calculate different adsorption forms of formaldehyde on Pd₄ (111) clusters in the presence of γ -alumina (Al₁₈O₂₄, fig. 1a and 1b). As a first step, the palladium atom arrangement was fully optimized on a fixed γ -alumina cluster (fig 2), built from bulk experimental values. The adsorption energy for the η_2 arrangement (via π electrons) is 9.63 kcal/mol. This energy is only 1.5 kcal less than that found for the same arrangement calculated for adsorption of formaldehyde on bare Pd₄¹. The total charge calculated on the palladium atoms in the η_2 arrangement is also reduced upon formaldehyde adsorption, in agreement with results for bare Pd₄. These results indicate that alumina increases charge density on palladium, consequently reducing the energy of interaction.

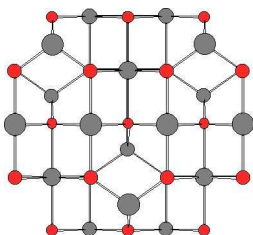


Figure 1a

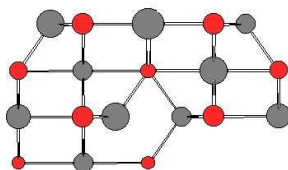


Figure 1b

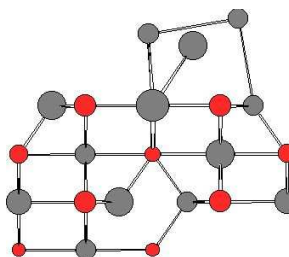
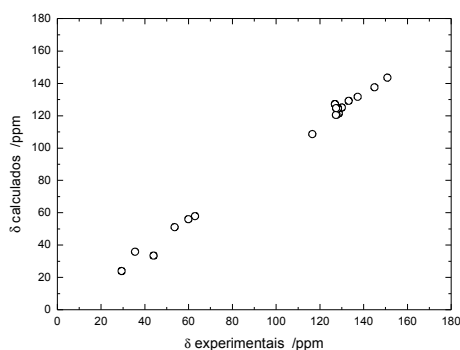


Figure 2

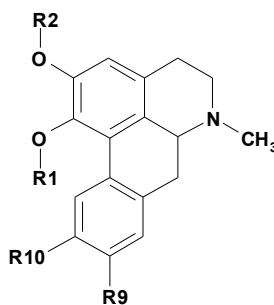
1- Carneiro, J. W. M.; Cruz, M. T. M. 12º Congresso Brasileiro de Química Teórica. (2003) p.29.

PALAVRAS-CHAVES: gao, alcalóides aporfínicos, rmn.

A Ressonância Magnética Nuclear - RMN - é uma das principais técnicas instrumentais usadas para a determinação estrutural de compostos orgânicos, na qual, para a atribuição dos sinais gerados pelas espécies químicas nos espectros comumente se usa da pura, e nem sempre simples, inspeção e comparação dos valores obtidos com resultados provenientes da literatura e/ou de bancos de dados (disponíveis na forma de softwares simuladores de espectro de RMN). O estudo *ab initio* de propriedades magnéticas, como em RMN, vem confirmando resultados experimentais e/ou ainda elucidando casos incomuns e/ou de difícil interpretação. Embora os princípios gerais e algoritmos para esse tipo de cálculo estejam amplamente descritos, poucos artigos trazem uma comparação entre diferentes modelos químico-quânticos e conjuntos de bases aplicados ao estudo de compostos orgânicos de médio e grande portes. Com isso em mente, fez-se neste trabalho um estudo teórico, calculando-se os sinais espectroscópicos de RMN de uma classe de metabólitos secundários de plantas denominados alcalóides aporfínicos. As constantes de blindagens nucleares isotrópicas de ^{13}C para seis alcalóides aporfínicos 1 a 6, como mostrado acima, foram calculadas empregando-se o método GIAO sobre geometrias otimizadas por HF/6-31G. Os deslocamentos químicos foram então obtidos através das constantes de blindagens nucleares calculadas em nove níveis de teoria, entre HF e DFT, utilizando-se como referência os valores das blindagens nucleares do tetrametilsilano, calculadas no mesmo nível de teoria. A qualidade dos resultados foi avaliada utilizando-se o método dos mínimos quadrados em gráficos “ δ calculados” vs. “ δ experimentais” (figura abaixo), avaliando-se os valores de coeficientes de linearidade (R), desvio-padrão (DP), coeficientes angulares (CA) e lineares (CL). Os coeficientes de linearidade ficaram entre 0,993 e 0,997 para HF e entre 0,994 e 0,999 para B3LYP; os erros percentuais ficaram entre 6,9 e 17,4 % para HF e entre para -1,1 e 10,2 % para B3LYP; e os desvios-padrão ficaram entre 3,486 e 6,064 ppm para HF e entre 2,461 e 4,777 ppm para B3LYP. Pela análise destes parâmetros em conjunto com os valores dos erros absolutos (δ calculado - δ experimental), mostra-se que funcional híbrido B3LYP é a melhor escolha, dentre as teorias aplicadas neste trabalho, para o cálculo de deslocamentos químicos para essa classe de compostos. Os conjuntos de bases utilizados foram os de qualidade “zeta duplo”, “zeta triplo”, e também ambas com adição de funções polarizadas. Os conjuntos de bases 6-31G e 6-31G** mostraram ser as melhores escolhas, dentre as estudadas, para cálculos de deslocamentos químicos de ^{13}C destes alcalóides. (CAPES/CNPq).



Comparação dos δ de ^{13}C , calculados e experimentais, da *N*-metilasimilobina (6), utilizando-se B3LYP/6-31G**



composto	R1	R2	R9	R10
1	CH ₃ O	CH ₃ O	H	CH ₃ O
2	HO	CH ₃ O	CH ₃ O	HO
3	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O
4	CH ₃ O	HO	CH ₃ O	CH ₃ O
5	HO	CH ₃ O	CH ₃ O	CH ₃ O
6	CH ₃ O	HO	H	H

CÁLCULO TDDFT DO COMPLEXO [Fe(N,S-OX)₂]: FERRO COORDENADO A UM LIGANTE BI-DENTADO

Rúbia C. R. Bottini (PG)¹, Denis J. Gulin (PG)^{1*}, Giovana G. Nunes (PQ)¹, Peter B. Hitchcock (PQ)², George J. Leigh (PQ)², Jaísa F. Soares (PQ)¹, Eduardo L. de Sá (PQ)¹

¹Dep. de Química, Centro Politécnico, Universidade Federal do Paraná, C. P. 19081, 81531-990 – Curitiba/PR

²Department of Chemistry, University of Sussex, Brighton, BN1 9QJ, UK

*deninho@quimica.ufpr.br

Palavras-Chaves: TDDFT, FENIL-OXAZOLINAS, ESPECTRO ELETRÔNICO

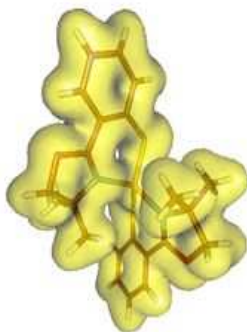
As oxazolininas são compostos orgânicos insaturados, N,O-heterocíclicos, de 5 membros. Complexos metálicos contendo oxazolininas têm recebido uma atenção considerável nos últimos anos, devido ao seu emprego em processos catalíticos e em sínteses assimétricas. Recentemente, eles também têm sido utilizados como precursores moleculares para a obtenção de óxidos por deposição química de vapor (MOCVD). Como ligantes, as fenil-oxazolininas apresentam versatilidade estrutural e modo de coordenação geralmente bidentado (N,X-doadores, com X = C, N, O ou S), sendo preparadas por rotas sintéticas simples que utilizam materiais de partida facilmente disponíveis [1]. Neste trabalho, o complexo [Fe(N,S-ox)₂] (**A**), onde N,S-ox = 4,4-dimetil-2-tiofenil-oxazolinina, teve sua estrutura eletrônica estudada empregando-se a Teoria do Funcional de Densidade dependente do tempo (TDDFT). Os cálculos tiveram como ponto de partida a estrutura de **A** determinada por difratometria de raios-X, sendo que a estrutura molecular e as densidades eletrônicas encontram-se mostradas na figura abaixo. O estado de spin de **A** de menor energia foi determinado realizando-se cálculos CI empregando-se ROHF/INDO-S e UHF/INDO-S [2]. Ambos apontaram o estado quinteto (vide a tabela ao lado) como sendo o estado fundamental. Os cálculos TDDFT sobre **A** foram executados empregando-se o funcional de troca de Becke e o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (B3LYP), metodologia disponível no pacote NWCHEM [3] em ambiente FreeBSD (versão 4.11) levando em conta as excitações nos 10 primeiros estados excitados. As principais transições eletrônicas ocorrem em 471, 416 e 411 nm, sendo atribuídas à transferências de carga entre átomos do ligante (principalmente o nitrogênio) para o átomo de S ou para o orbital π* formado pelos átomos de C do anel aromático. As maiores densidades de carga negativa encontram-se sobre os C dos grupos metilas ligados aos anéis oxazolinínicos, seguidos pelos átomos de N e O e, por último, os átomos de C na posição orto do anel aromático e pelos C ligados aos átomos de S. Os átomos de S apresentam-se com cargas parciais ligeiramente positivas, sendo portanto sérios candidatos para atuar como centros eletrofílicos em reações químicas.

(CAPES/CNPq)

[1] Singleton, J.T. *Tetrahedron* 59, **2003**, 1837.

[2] RIDLEY, J. E., ZERNER, M. C., *Theoret.Chim.Acta*, 32, **1973**, 111.[3]
<http://www.emsl.pnl.gov/docs/nwchem/nwchem.html> (acessada em 14/07/2005)

Multiplicidade	Energia Relativa ROHF/INDO-S / kJ mol ⁻¹	Energia Relativa UHF/INDO-S / kJ mol ⁻¹
3	+ 153	+ 126
5	0	0
7	+ 307	+ 221



QM/MM molecular dynamics of solvated β -cyclodextrin

Hélio A. Duarte^{1*}(PQ), Hélio F. Dos Santos²(PQ), Thomas Heine³(PQ), Gotthard Seifert³(PQ)

e-mail: duarteh@ufmg.br

¹Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica – GPQIT, Depto de Química- ICEX, UFMG – Belo Horizonte, Brazil

²Núcleo de Estudos em Química Computacional-NEQC-Depto de Química – ICE, UFJF – Juiz de Fora, Brazil

³Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie – TU Dresden, D01062 Dresden, Germany

Key-words: QM/MM, Cyclodextrin, DFTB

1. Introduction

Cyclodextrins (CD's) are cyclic oligosaccharides constituted of glucose units connected by $\alpha(1,4)$ bonds. These molecules are obtained from the starch enzymatic hydrolysis. The CD's structure exhibits a cavity with hydrophobic characteristic due to the presence of hydrogen atoms and the lone pairs of glycosidic oxygen atoms¹. On the other hand, the primary and secondary hydroxyl groups located at the narrow and wider rims, respectively, confer a hydrophilic character to the molecule. The remarkable importance of cyclodextrines in academic research and industrial applications is motivated by their ability to form inclusion complexes with several molecules². CD's are used as host molecules in inclusion processes as they are able to accommodate a guest molecule inside their hydrophobic cavity. The hydration of the CD is the first step to understand the inclusion process at a molecular level. Much effort has been expended in this direction. Nevertheless, the understanding of the solvation of this molecule is still incomplete.

2. Methodology

In this work we have used the QM/MM approach within the Born-Oppenheimer molecular dynamics methodology to study the β -CD solvated by water. The solute was described by the SCC-DFTB method³ and the water molecules by the universal force field (UFF)⁴. A cubic box with 35.5Å modeling ambient conditions, containing 1385 water molecules, was created. The total time of the molecular dynamics simulation after thermalization was 10 ps with a time step of 0.25fs. The pair correlation function $[g(r)]$ of the distance of the center of the CD ring and the oxygen of the water molecules (O_w) was generated and analyzed (Fig. 1).

3. Discussion of the Results

Figure 1 shows the correlation function with respect to the center of CD and O_w distance. The overall profile of the correlation function is divided in two regions: inside and outside of the cavity. The distance up to 4 Å corresponds to the local structure of the water molecules included. The number of water molecules is about 8.5 molecules. The range between 5 to 8 Å from the center of the CD corresponds to the limits of the CD cavity and from 8 Å it is observed three well defined solvation shells centered at 9.5, 12.5 and 16Å

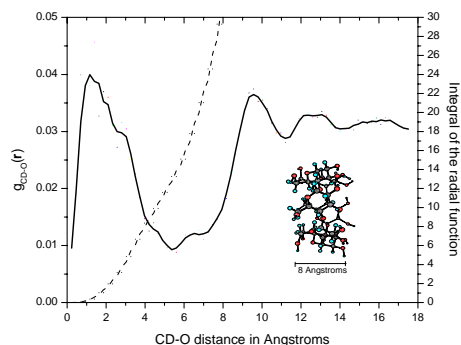


Figure 1. Pair correlation function with respect to the distance between the center of the CD and the OH_2 .

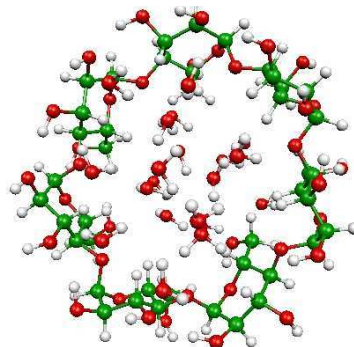


Figure 2. Solvated β -cyclodextrin.

Figure 2 shows the front view of the CD with 8 water molecules. The bulk water molecules were removed for clarity. From the crystallographic studies, it has been shown that that the CD has about 6.5 water molecules inside the cavity, in good agreement with our results.

6. References:

1. Connors, K. A., Chem. Rev., 1997, 97, 1325-1357.
2. Rekharsky, M.; Inoue, Y., Chem. Rev. 1998, 98, 1875-1917.
3. Elstner, M. et al.; Phys. Rev. B, 1998, 58, 7260.
4. A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W. Ski, J. Am. Chem. Soc. 114, 10024 (1992).

Acknowledgments: PROBRAL action of CAPES-DAAD (Brazil-Germany), CNPq, PRONEX, FAPEMIG.

DFxTB – A unified quantum mechanical hybrid method.

Hélio A. Duarte^{1*}(PQ), Thomas Heine²(PQ), Gotthard Seifert²(PQ)

e-mail: duarteh@ufmg.br

¹Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica – GPQIT, Depto de Química- ICEX, UFMG – Belo Horizonte, Brazil

²Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie – TU Dresden, D01062 Dresden, Germany

Key-words: DFTB-SCC, DFT, hybrid method

1. Introduction

Progress in the development of quantum theoretical methods, in particular in density-functional theory (DFT), and in computer technology in the past decades allow accurate computation of molecules, clusters, and solids up to several 100 atoms.

Often one is only interested in a relatively small part of a system, which one would like to describe at high accuracy. The surrounding is not of particular interest in those calculations but, however, influences the region of interest considerably and hence can not be neglected in the computation. Several strategies have been proposed in the past to deal with this issue. The most popular schemes treats parts of a system at different accuracies directly separating the whole system geometrically into core region and environment. The schemes called QM/MM compute the core region using a quantum-mechanical method and the environment classically. The QM/QM' has also been suggested based on the ONIOM approach. These methods work very well for many applications as the description of molecules in a solvent. If pure covalent bonds need to be cut at a reasonably large distance of the core region and saturation of resulting dangling bonds is straight forward, these methods can all be applied successfully. However, as soon as covalent bonds need to be cut two significant problems arise: (1) the quantum chemical computation is running in this case with artificial boundary conditions, which are determined by the choice of bond saturation and (2) the proper choice of the model including the saturation of the molecule, leads to significant manual work effort.

2. DFxTB Method

The aim of this work is to establish a unified quantum mechanical, DFT-based, QM/QM' high-level/low-level method, which

- has a unified Hamiltonian and hence avoids the introduction of artificial boundary conditions into the quantum system,
- is not restricted to a purely geometrical separation of the system,
- includes only Kohn-Sham (KS) theory with additional approximations to the Hamiltonian and to the basis functions,
- reduces the computational effort of KS-DFT computations significantly,
- is reliable and
- manually easy to use.

In this approach, the low-level method is the density functional based tight-binding (DFTB) method¹, which has been applied for a large series of systems with remarkable success, and is up to several orders of magnitude faster than standard DFT.

3. Implementation

The implementation is strongly simplified if DFT takes advantage of a fitted charge density of a fitted potential, as DFTB is easier to be handled in this way. This method has been implemented in a modified version of deMon 2004 program. This code makes particular choice on the numerical and analytical description of basis functions and the representation of electron density, and the way of computing potential contributions with the LCAO framework², which allows a relatively uncomplicated practical implementation.

4. Computational Performance:

The DFxTB hybrid method has been applied for testing molecules. The method is clearly faster than LCGTO-DFT. The speedup depends on size and partition of the system and is determined by the following facts : 1) The number of necessary integral computations is strongly reduced. (2) The numerical grid is restricted to the DFT region. (3) The charge-density fitting procedure is restricted to the DFT region. (4) All linear algebra operation of the G matrix are reduced to the size of the DFT part. (5) All linear algebra operations of the SCF procedure are reduced as the TB part runs always with a minimal basis.

5. Perspectives:

The gradients of the energy are under development in our laboratories and will be discussed briefly.

6. References:

1. Frauenheim T., Seifert G. et al., (2002) J. Phys. Cond. Matter. 14:3015.
2. Köster A.M., Flores-Moreno R., Reveles J. U. (2004) J. Chem. Phys. 121:681

Acknowledgments: PROBRAL action of CAPES-DAAD (Brazil-Germany), FAPEMIG, CNPq.

THEORETICAL CHARACTERIZATION OF PORPHYRINS INVOLVED IN BORON NEUTRON CAPTURE THERAPY AND PHOTODYNAMICAL THERAPY

Gloria I. Cárdenas-Jirón*(PQ)^a, Marcela Palma (PG)^a, Francisco Espinoza-Leyton (IC)^a, Carlos Venegas (PG)^a, Maritza Páez (PQ)^b, José Zagal (PQ)^b, Juan Costamagna (PQ)^b
gcardena@lauca.usach.cl

^aLaboratorio de Química Teórica, Departamento de Ciencias Químicas,

^bDepartamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología,
Universidad de Santiago de Chile, Casilla 40 Correo 33, Santiago, CHILE

KeyWords: Porphyrin, photodynamic therapy, boron neutron capture therapy

We present a theoretical study at density functional level performed for a set of porphyrins that have been proposed in the literature as compound potentials to destroy cancer cells. Porphyrin compounds are photosensitizers that preferentially are localized in growing cells such as tumor cells, and they are activated to excited states by the absorption of light in the red region of the visible spectrum. In the presence of molecular oxygen (³O₂), the energy of the first excited triplet state of the porphyrin is released and absorbed by ³O₂ producing highly reactive excited singlet oxygen (¹O₂), which is considered as cytotoxic agent. This mechanism is named as PhotoDynamic Therapy (PDT) and is used for the treatment of various types of cancer [1]. On the other hand, boronated porphyrins have been proposed as good candidates to be boron carriers into brain tumors for treatment with Boron Neutron Capture Therapy (BNCT). In contrast to PDT, the BNCT consist in the irradiation of a neutron beam, once the boronated porphyrins are uptaken by the tumor cells, resulting in the fission of boron and producing γ -ray and highly energetic particles ⁴He and ⁷Li. These particles then cross a tissue path length of about one cell diameter, and generate events with a cellular damage along the path [2].

In our work, we studied first and second generation porphyrins derived of chlorin and bacteriochlorin and expanded porphyrins such as saphyrins, used in some cases and proposed in other ones for treatment with PDT. We analyze the correlation between the molecular and electronic structure with the energy absorption between the ground state and the first excited singlet state, and verified the importance of the functional groups present in these molecules. Electrostatic potentials and frontier molecular orbitals were analyzed for the first excited triplet state and compared with their corresponding ground state, and identified which structural fragment of the molecule is more affected with the change of the electronic state, ground state-excited triplet state. We also studied a set of boronated porphyrins proposed in BNCT treatments, core modified porphyrins with boron atoms as diverse kind of bridges, and as carboranes. Here, we investigated the structural details to elucidate how affect the position of the boron atoms in each molecule with a global property as the molecular hardness [3] and with local properties such as frontier molecular orbitals and electrostatic potentials. These results suggest that the position of the boron atoms affect the electronic reactivity, that in most of the cases is localized on the meso carbons. All the theoretical calculations were performed at the Density Funcional Level using the B3LYP exchange-correlation functional and the 6-31G(d) basis set and an effective core potential such as LACVP, with the packages of quantum chemistry TITAN and Gaussian98.

REFERENCES

- [1] S.K. Pushpan, S. Venkatraman, V.G. Anand, J. Sankar, D. Parmeswaran, S. Ganesan, T.K. Chandrashekar, *Curr. Med. Chem.-Anti-Cancer Agents*, **2** (2002) 187.
- [2] E.L. Kreimann, M. Miura, M.E. Itoiz, E. Heber, R.N. Garavaglia, D. Batistoni, R.J. Rebagliati, M.J. Roberti, P.L. Micca, J.A. Coderre, A.E. Schwint, *Archives Oral Biology*, **48** (2003) 223.
- [3] G.I. Cárdenas-Jirón, F. Espinoza-Leyton, T.L. Sordo, *J. Chem. Sciences*, (2005) in press.

ACKNOWLEDGEMENTS. We thank the financial support of Project FONDECYT Lineas Complementarias N°8010006/CHILE.

Cálculos de Afinidades por Próton usando o Método CR-CCSD(T)/ECP

Nelson H. Morgon (PQ)

Departamento de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Caixa Postal 6154 - Campinas, SP. - morgon@iqm.unicamp.br

Palavras Chaves: afinidade por próton, CR-CCSD(T), ECP

Introdução

Reações de transferência de próton são de grande importância em química e em processos biomoleculares de organismos vivos. A desprotonação/protonação de um dado grupo químico pode ser representada esquematicamente por: $A^- + H^+ \rightarrow AH$. Cálculos computacionais do tipo *ab initio* podem ser úteis em estudos de tais reações, através da estimativa de afinidade por próton (AP), considerando-se dificuldades muitas vezes em obtê-los experimentalmente. No entanto, por envolver uma propriedade definida por uma diferença, ela é muito sensível à qualidade do cálculo, tanto do método, quanto do conjunto de base, e ainda mais em sistemas onde ânions estão presentes.

Metodologia

Neste trabalho estamos propondo uma nova abordagem no cálculo de AP em sistemas do tipo CH_2X^- e $CH_2=CHCHX^-$, com X = F, Cl, Br e I. O método considera a obtenção de energias precisas a partir de cálculos mais simples. A energia final, obtida aditivamente, é dada por:

$$E_{CR-CCSD(T)/B_1} \approx E_{CR-CCSD(T)/B_0} +$$

$$+ E_{MP2/B_1} - E_{MP2/B_0} + ZPE_{HF/B_0} \quad (1)$$

As bases definidas por B_0 são construídas a partir de pseudopotencial ECP e bases de valência de Stevens *et alii*. No conjunto B_1 adiciona-se bases difusas S, P e de polarização D e F. O procedimento consiste em obter cálculos de energias eletrônicas nos métodos CR-CCSD(T)/ B_0 e MP2/ B_1 na geometria dada por MP2/ B_0 e correções de ZPE com HF/ B_0 .

Resultados e Discussão

Calculando-se as energias eletrônicas para as espécies neutra e aniônica presentes nos sistemas CH_2X^- e $CH_2=CHCHX^-$ (X = F, Cl, Br e I) e considerando-se os efeitos térmicos, obteve-se as afinidades por próton apresentadas na Tabela 1.

Conclusões

Os resultados obtidos por CR-CCSD(T)/ECP mostraram ser bastantes competitivos, principalmente em termos computacionais, em relação aos de cálculos G2 e G3. Os desvios em relação aos dados experimentais estão dentro do erro experimental aceito (≈ 10 kJ/mol).

Tabela 1. Afinidades por próton (em kJ/mol), calculadas com CR-CCSD(T)/ECP (Eq. 1), G2 e G3 e valores experimentais.

CH_2X^-	Eq. (1)	G2	G3	Exp. ^a
X = F	1.703,75(7,25) ^b	1.710,96(0,04)	1.714,24(3,24)	1.711 ± 17
X = Cl	1.651,72(5,28)	1.656,69(0,31)	1.658,15(-1,15)	1.657 ± 13
X = Br	1.634,20(8,80)	1.640,15(2,85)	^c	1.643 ± 13
X = I	1.611,20(4,80)	^d	^d	1.616 ± 21
$CH_2=CHCHX^-$				
X = F	1.619,75(8,25)	1.613,65(14,35)	1.616,74(11,26)	1.628 ± 17
X = Cl	1.579,82(-8,82)	1.575,96(-4,96)	1.577,45(-6,45)	1.571,0 ± 8,8
X = Br	1.569,92(0,08)	1.567,53(2,47)	^c	1.570,0 ± 8,8
X = I	1.555,13(-4,13)	^d	^d	1.551,0 ± 8,8

^aDados experimentais do NIST. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. ^b($AP_{calc} - AP_{exp}$). ^cStandard basis: GTLarge (5D, 7F). Atomic number out of range in G3lBas. ^dBases não disponíveis para I.

Cálculos CCSD(T) Relativísticos para Energias de Ionização Atômicas

Nelson H. Morgon (PQ)

Departamento de Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Caixa Postal 6154 - Campinas, SP. - morgon@iqm.unicamp.br

Palavras Chaves: *Cálculos Relativísticos, CCSD(T)*

Introdução

Cálculos teóricos considerando tanto o efeito relativístico, quanto correlação eletrônica são condições essenciais para a obtenção precisa de valores de propriedades em sistemas atômicos e moleculares. O custo computacional ainda é elevado para um tratamento mais rigoroso, no entanto nos últimos anos esta possibilidade tem sido considerada e tem havido um aumento significativo de trabalhos nesta área. Neste trabalho analisamos o efeito relativístico no cálculo de energias de ionização (1a. a 5a.) em átomos *leves* (He a C).

Metodologia

Utilizando-se os programas Gaussian98 (www.gaussian.com) e Dirac (<http://dirac.chem.sdu.dk/>) calculou-se as energias de ionização de um conjunto de átomos no método CCSD(T) e conjuntos de bases desenvolvidos pelo Método da Coordenada Geradora (MCG) Dirac-Fock (GCDF) (apresentados no

XII SBQT).

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 encontram-se as energias de ionização (em eV) calculadas para os átomos de He, Li, Be, B e C. Observa-se que o efeito de relatividade é muito importante, mesmo em átomos *leves*. A importância dos elétrons internos pode ser medida no cálculo da primeira energia de ionização do átomo de Be. Congelando-se os elétrons internos o valor obtido foi de 7,9718 eV, bem abaixo do valor calculado quando considera-se todos os elétrons na correlação eletrônica, 9,2868 eV.

Conclusões

Os resultados de energias de ionização obtidos considerando-se efeitos relativísticos no método CCSD(T)/MCG, estão em boa concordância com dados experimentais (erro médio de 0,07 eV), se comparados aos de cálculos sem este efeito e mesma metodologia (erro médio de 0,37 eV).

Tabela 1. Energias de Ionização (EI) (em eV) obtidas para átomos He, Li, Be, B e C.

Átomo		1a.	2a.	3a.	4a.	5a.	Δ^a
He	G98	24,5008	54,4228	-	-	-	0,041
	Dirac	24,5025	54,4247	-	-	-	0,038
	Exp. ^b	24,5874	54,4177	-	-	-	-
Li	G98	5,3425	74,4614	122,45062	-	-	0,41
	Dirac	5,3796	75,5348	122,46528	-	-	0,04
	Exp.	5,3917	75,6401	122,45429	-	-	-
Be	G98	9,2798	18,1269	152,69102	217,6907	-	0,34
	Dirac	9,2868	18,2051	153,79648	217,7371	-	0,03
	Exp.	9,3227	18,2111	153,89661	217,7186	-	-
B	G98	7,5467	25,0805	37,8187	258,1330	340,1414	0,45
	Dirac	7,8686	25,0977	37,9224	259,2921	340,2547	0,11
	Exp.	8,2980	25,1548	37,9306	259,3752	340,2258	-
C	G98	10,5973	23,4873	47,7840	64,3508	390,7872	0,62
	Dirac	10,6657	24,4231	47,8083	64,4844	392,0426	0,13
	Exp.	11,2603	24,3833	47,8878	64,4939	392,0878	-

^aErro ($EI_{calc} - EI_{exp}$) médio. ^b<http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

A Structure-Activity Relationship study of cannabinoid compounds with analgesic activity

Emmanuela F. de Lima¹ (PG), Josmar Rodrigues da Rocha¹ (PG), Albérico B. F. da Silva¹ (PQ)

¹ Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo – Avenida Trabalhador São Carlense, 400, São Carlos – SP, caixa postal 780, manu@iqsc.usp.br

Keywords: cannabinoids; chemometric methods; therapeutical potency

Cannabinoids are the natural compounds of the plant *Cannabis Sativa* and have been subject of chemical, pharmacological and clinical investigations in recent decades. The man has been used this plant over 5000 years, and the *Cannabis Sativa* contains more than 400 chemical compounds, being more than 60 compounds of cannabinoid type [1].

Over the years, researchs have shown that some cannabinoid compounds present therapeutical properties as analgesic and antitumoral, as well as antiemetic and antiglaucoma activities. Δ^9 – THC (Tetrahydrocannabinol – active constituent of Marijuana, responsible for the main pharmacological effect) is used in patients with AIDS and undergoing cancer that make use of the chemotherapy. This is mainly because Δ^9 – THC is more effective in controlling nausea than some available drugs, and also some works have shown that several cannabinoid compounds have 200 times the analgesic potency of morphine [2].

Structure-activity relationship (SAR) studies have been proven to be helpful in the understanding of the influence of molecular properties on the biological activity presented by several biological compounds. The SAR studies developed by many investigators provided structural modifications in cannabinoid molecules that influence the potency of this class of compounds [3].

The main purpose of this work is to investigate the therapeutic aspects of cannabinoid compounds (analgesic potency) by stablishing the relationship between structure and activity for a set of 26 cannabinoid molecules. In a first step, the geometry of the compounds were optimized and afterwards performed the conformational search using the Hyperchem program. After the optimization of the compounds the Ampac and Dragon programs were used to performe the calculation of the descriptors (variables). As the amount of descriptors was huge, a variance analysis was performed in order to select the variables with higher weight.

The chemometric methods principal component analysis (PCA) and hierarchical clustering analysis (HCA) were used in order to analyse the data set and it was observed a separation of classes according to the three categories of compounds: active, moderately active and inactive.

From PCA and HCA analyses was possible to select descriptors such as molecular polarizability (α), molecular refractivity (MR) and molecular weight (MW) which were important in the classification (active, moderately active and inactive) of the cannabinoid compounds studied.

CNPq

[1] Silva, S. L., Arroio A., da Silva, A. B. F., *J. Mol. Struct.*, 441 97-100, 1998.

[2] Razdan, R. K., *Pharmacol. Rev.*, 38 75-149, 1986.

[3] Arroio A, Honorio K. M., da Silva A. B. F., *J. Mol. Struct.(Theochem)* 709 (1-3): 223-229, 2004.

Molecular Dynamics Investigation on the Stability of Micellar Aggregates in Concentrated Urea Solution

André Farias de Moura^{1,*} (PQ) and Luiz Carlos Gomide Freitas² (PQ) –
andre@qt.dq.ufscar.br

1. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

2. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

Key Words: micelle stability, urea, molecular dynamics simulations.

Urea has long been known to decrease the stability of self-assembled and self-organized structures in aqueous solution. For instance, it acts as a protein denaturant and increases the critical micelle concentration of amphiphilic molecules regardless of their nature. The origins of urea's ability to modulate self-assembling processes remain a controversial issue and at least two mechanisms have been proposed, one suggesting that urea interacts directly with the hydrophobic regions of amphiphilic molecules, thus increasing their solubility in the aqueous environment, and another that claims that urea plays the role of a structure breaking solute, that weakens the hydrophobic effect by decreasing the extent of the hydrogen bond network of water molecules. Several theoretical investigations have been undertaken in the last two decades to unravel the microscopic structure of urea in aqueous solutions and its effects on hydrocarbon solubility and protein folding, but there has been no attempt to model micellar systems in concentrated urea solutions. We report below the results of a 20 ns-long molecular dynamics simulation of the sodium octanoate micellar system in 8 M urea solution, comparing the structural features with those obtained previously for the same micellar system in aqueous solution (de Moura and Freitas, *Chem. Phys. Lett.*, *in press*).

The model system comprised three previously assembled octanoate micelles ($N = 15$), 15 free octanoate anions, 60 sodium counterions, 330 urea molecules and 2970 water molecules in a cubic box. The potential energy surface was described using the OPLS-AA forcefield for octanoate and urea, the Åqvist's parameters for sodium and the SPC model for water, using a 1.5 nm cutoff and the PME method to treat the long-range interactions.

The structural parameters that are usually employed to characterize a micellar system (aggregation number and micellar radius) did not seem to be affected by the presence of urea in solution. On the other hand, the size distribution of sodium octanoate aggregates was dramatically changed (figure 1) from a two-populations distribution in aqueous solution to a

nearly monodisperse system upon the addition of urea. Our results did not support the traditional view that urea should enhance the concentration of free monomers, although it became clear from the size distribution (Figure 1) that larger aggregates were less stable in the presence of urea than in aqueous solution. Further analysis are under way to provide a more detailed microscopic picture on the mechanisms involved.

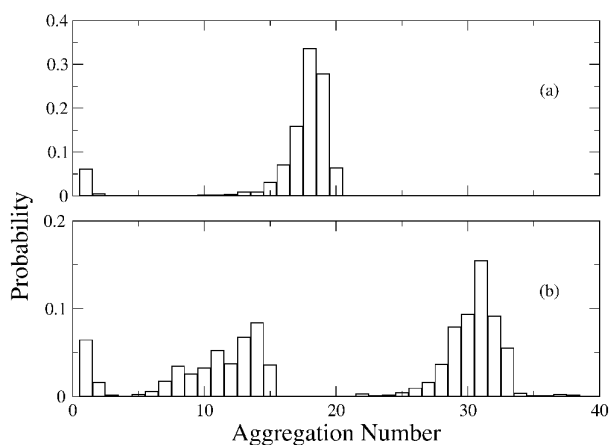


Figure 1 - Micelle size distribution. (a) urea solution; (b) aqueous solution.

[CNPq and FAPESP]

The Origins of the Surface Potential of a Stearic Acid Langmuir Film Investigated by Means of Molecular Dynamics Simulations

André F. de Moura^{1,*} (PQ), Osvaldo N. Oliveira Jr.² (PQ), and Milan Trsic¹ (PQ)
* (moura@iqsc.usp.br)

1. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

2. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

Key Words: Langmuir films, surface potential, molecular dynamics simulations.

Amphiphilic molecules may form organized assemblies at the air/water interface, known as Langmuir films. These two-dimensional structures present well defined phase diagrams with respect to state variables, *e.g.*, temperature and surface density, so that several properties may be probed as long as the thermodynamic state of the system is specified. One of the properties extensively used to characterize a Langmuir film is the electrical surface potential, a quantity that may be fitted to a three-layer capacitor model to provide some insight into the interface structure. Although useful, this model lacks any molecular detail and cannot describe which structural patterns at each layer give rise to the observed electrical properties. We report below the results of a molecular dynamics simulation of a stearic acid Langmuir film that is aimed at filling this information gap.

We performed a 2.5 ns simulation using a model system with two stearic acid monolayers, one at each side of a 6 nm-thick water slab. Each monolayer comprised 128 stearic acid molecules arranged in a hexagonal lattice with the headgroups pointing to the aqueous phase and the hydrophobic tails to the empty space below/above. The interaction potential was described by the OPLS-AA force field and the SPC water model, applying two-dimensional periodic boundary conditions and long-range electrostatic corrections in the constant-Np γ T ensemble, using a surface pressure bath with $\pi = 40$ mN m⁻¹.

The interfacial area relaxed from 0.20 to (0.1845 ± 0.0004) nm² molecule⁻¹ within 50 ps, an average value in good agreement with experimental data. On the other hand, the electric potential across the interface (Figure 1) was six-fold larger than the experimental value for a condensed stearic acid monolayer, possibly due to the lack of electronic polarization in the model system and to the neglect of other variables, *e.g.*, the degree of dissociation of acidic groups. Stearic acid molecules present three contributions to the overall electric potential profile: the dipole moment arising from the methyl groups and the CO bonds increase the surface potential, whereas the OH bond dipole moment tends to counteract these effects.

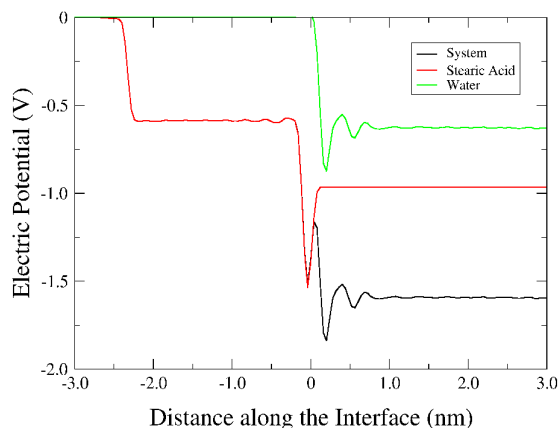


Figure 1 - Electric potential across the interface.

The rotational and translational freedom of water molecules is larger than that of stearic acid molecules confined to an interfacial plane. Our simulation suggests that the aqueous phase acts like a highly polarizable medium that responds to the electric properties of the film and also to its own polarization. This behavior is responsible for the oscillation in the water electric potential (Figure 1). As a final remark, we point to the fact that the molecular dynamics simulation strongly suggests that the three-layer approach gives a correct picture of the interface.

[CNPq and FAPESP]

041

ANALYTIC EVALUATION OF THE GRADIENT AND HESSIAN OF MOLECULAR POTENTIAL ENERGY FUNCTIONS

Carlile Lavor¹ (PQ)

Nelson Maculan² (PQ)

¹*Departamento de Matemática Aplicada, Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP (clavor@ime.unicamp.br)*

²*Programa de Engenharia de Sistemas e Computação (COPPE)*

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ (maculan@cos.ufrj.br)

KEY WORDS: molecular potential energy functions, gradient evaluation, Hessian evaluation.

The prediction of the three-dimensional structure of a molecule can be stated as a global minimization of the molecular potential energy function. The search for the global minimum of this function is very difficult since the number of local minimizers grows exponentially with molecule size [5]. Many optimization methods have been proposed for solving this problem. For example, simulated annealing, genetic algorithms, diffusion equation method, BB algorithm, etc. For a survey, see [1, 2].

In methods that use derivative information, it is required to evaluate the gradient and Hessian of molecular potential energy functions. Thus, it is of great importance to find efficient ways of computing the first and second derivatives of these functions.

We can describe potential energy functions using Cartesian coordinates or internal coordinates (bond lengths, bond angles, and torsion angles). Instead of computing the gradient with respect to the internal coordinates, which requires $O(N^4)$ steps (N is the number of atoms involved) [3, 4], we calculate analytically the gradient, and also the Hessian, with respect to the Cartesian coordinates and prove that they can be evaluated in $O(N^2)$ steps. Thus, the potential energy function, its gradient, and its Hessian can all be evaluated with the same complexity: $O(N^2)$.

This work presents only theoretical results. Applications will be considered in the near future. (CNPq).

References:

[1] A. Neumaier (1997), Molecular Modeling of Proteins and Mathematical Prediction of Protein Structure, SIAM Rev., 39, 407-460.

[2] P.M. Pardalos, D. Shalloway, and G.L. Xue (1994), Optimization methods for computing global minima of nonconvex potential energy functions, Journal of Global Optimization, 4, 117-133.

[3] A.T. Phillips, J.B. Rosen, and V.H. Walke (1996), Molecular structure determination by convex underestimation of local energy minima, DIMACS Series in Discrete Mathematics and Theoretical Computer Science, 23, 181-198, American Mathematical Society, Providence, Rhode Island.

[4] H.B. Thompson (1967), Calculation of Cartesian Coordinates and their Derivatives from Internal Molecular Coordinates, Journal of Chemical Physics, 47, 3407-3410.

[5] D.J. Wales and H.A. Scheraga (1999), Global optimization of clusters, crystals and biomolecules, Science, 285, 1368-1372.

Structural and Electronic Properties of Bulk Gibbsite and Gibbsite Surfaces

Johannes Frenzel¹ (PG), Augusto F. Oliveira^{1,2*} (PG), Hélio A. Duarte² (PQ), Thomas Heine¹ (PQ), Gotthard Siefert¹ (PQ)

augustof@netuno.qui.ufmg.br

1. Institut für Physikalische Chemie, Technische Universität Dresden – Dresden, Germany.

2. Departamento de Química-ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais – Belo Horizonte, Brazil

Keywords: aluminum hydroxide, density functional calculations, electronic structure.

Gibbsite (γ -Al(OH)₃) is a layered structure composed of stacked sheets kept together by hydrogen bonds. It is one of the main components of bauxite, the raw material for aluminum extraction in the Bayer process¹, and is also used as starting material for production of transition aluminas, which are catalyst supports in the refining industry. Moreover, gibbsite is also an important adsorbent for heavy metals making this mineral interesting also from the environmental point of view. In all these cases the surface chemistry of gibbsite plays an important role. Therefore, the mechanism of interaction between adsorbates and the gibbsite surface has attracted much attention. Techniques as EXAFS (extended X-ray absorption fine-structure spectroscopy) and XANES (X-ray absorption near-edge spectroscopy), together with macroscopic evidences of the surface reactivity, are being used to understand the surface processes at the atomistic level². Cluster model calculations have also been used to provide new insights on the adsorption processes of this mineral³. However, it is not trivial to define a reliable cluster model of gibbsite, and especially the electronic structure of the models has not been discussed in much detail before.

In this work we present electronic structure calculations of gibbsite bulk and test different surface models based on periodic slabs and finite clusters. For these calculations two methods were used. The first one is the generalized-gradient approximation (GGA) within the plane-wave density-functional theory (DFT) with the exchange-correlation potential by Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE)⁴ and pseudo potentials to describe the core interactions⁵, as implemented in the ABINIT package⁶. The second is an approximate DFT variant, the density-functional based tight-binding (DFTB) with self-consistent-charge corrections⁷. This method uses a minimal set of atomic basis functions and tight-binding-like approximations in the Hamiltonian, being applicable to periodic and cluster computations. The density of electronic states (DOS) and the Mulliken charges were also calculated.

Our results show that the main characteristics of the electronic structure of the bulk gibbsite are practically unchanged compared to a single infinite layer (001) surfaces, but are significantly changed when it is reduced to a finite cluster. This is evidenced by the appearing to two new states related to the 2s and 2p levels of surface oxygen atoms and by the shifting on the Mulliken charges at the surface. It is important to note that using the small Al₆(OH)₁₈ cluster the valence states are significantly different from those of the periodic surface slab since the cluster contain only surface atoms. Our results also show that DFTB gives an equivalent description for the gibbsite bulk as well as for the model structures of gibbsite surface, compared to GGA-DFT computations, being a suitable method for further studies on the adsorption process on gibbsite since it provides enough accuracy at a relatively low computational cost.

Acknowledgements: PROBRAL action of CAPES-DAAD (Brazil-Germany), CNPq, FAPEMIG.

¹A.R. Hind, S.K. Bhargava, S.C. Grocott, *Colloids Surfaces A – Physicochem. Eng. Aspects*, **1999**, 146, 359.

²N.U. Yamaguchi, A.C. Scheinost, D.L. Sparks, *Clays Clay Miner.* **2002**, 50, 784; A.C. Scheinost, R.G. Ford, D.L. Sparks, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, 63, 3193; B.A. Manning, S. Goldberg, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2000**, 2, 1273; M.G. Burnett, C. Hardacre, J.M. Mallon, H.J. Mawhinney, R.M. Ormenrod, *Phys. Chemistry Chem. Phys.* **2000**, 2, 1273; C.R. Collins, K.V. Ragnarsdottir, D.M. Sherman, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, 63, 2989.

³A.C.Q. Ladeira, V.S.T. Ciminelli, H.A. Duarte, M.C.M. Alves, A.Y. Ramos, *Geochem. Cosmochem. Acta* **2001**, 65, 1211.

⁴J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.

⁵M. Fuchs, M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.* **1999**, 119, 67.

⁶X. Gonze, J.M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.M. Rignanese, L. Siindic, M. Verstraete, G. Zerath, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, P. Ghosez, J.Y. Raty, D.C. Allan, *Comput. Mater. Sci.* **2002**, 25, 478.

⁷M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhui, G. Seifert, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 7260.

Structural and Electronic Properties of α -Al₂O₃(0001) Surface by Density-Functional Based Tight-Binding Calculations

Augusto F. Oliveira^{1,2*} (PG), H elio A. Duarte² (PQ), Gotthard Seifert¹ (PQ)

augustof@netuno.qui.ufmg.br

1. Institut f ur Physikalische Chemie, Technische Universität Dresden – Dresden, Germany.

2. Departamento de Química-ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais – Belo Horizonte, Brazil

Keywords: aluminum oxide surface, dftb, electronic structure.

Aluminas are of enormous technological importance, due to their use as catalyst supports and as dielectrics in microelectronics, where their surface chemistry plays a fundamental role. The most stable alumina is corundum (α -Al₂O₃) and its simplest surface is the (0001). It has been proposed that the most stable structure is Al-terminated, while OH-termination has shown to be also possible, especially because Al-terminated surfaces have proven to be quite reactive to H₂O¹. Indeed, hydroxylation of the surface is also related to chemisorption of organic acids employed in the treatment of metal alloy surfaces².

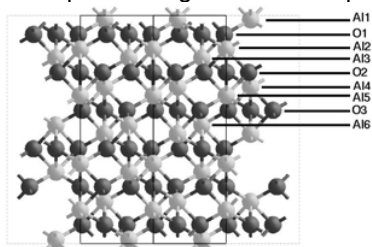


Fig. 1: Side view of the corundum unit cell.

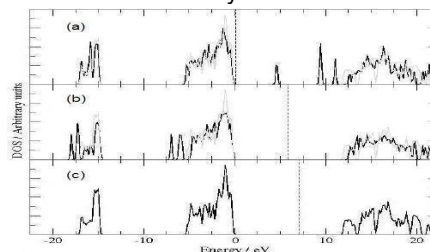


Fig. 2: DOS of (a) Al-surf., (b) OH-surf., and (c) bulk corundum.

In this work we employed density-functional based tight-binding (DFTB) calculations with self-consistent-charge corrections to study the geometric and electronic structure of bulk α -Al₂O₃ and Al- and OH-terminated (0001) surface models. All calculations were carried out using periodic boundary conditions. The bulk was first relaxed and Al-terminated surface was derived by adding a vacuum region of 100   along the *c* direction of the unit cell. The OH-terminated surface was generated by replacing the top most Al atoms on the Al-terminated surface by three H atoms. The unit cell of corundum is shown in fig.1 where the layers are also labeled. It is important to notice that our surface models are stoichiometric and their symmetry avoid artificial dipoles.

Optimized interatomic distances for the bulk structure are predicted to be 2.87   for Al-Al and 1.87 for Al-O. This values are less than 3% higher than the experimental ones.

Interlayer spacings calculated for both Al- and OH-terminated surfaces show good agreement with the experimental trends reported in the literature, especially concerning the big relaxation between Al1 and O1 layers in the Al-terminated surface³.

The Mulliken charges show only a slight increase in the ionicity of the surface, indicating that relaxation is driven by classic electrostatic forces rather than by changes in the orbital hybridization. The calculated DOS (fig. 2) shows one localized state below the conduction band for the Al-terminated surface; this state was also found by Batyrev *et al.*⁴ using DFT calculations. Nevertheless, the valence band is quite similar to the observed for the bulk. In the same way, no relevant differences in the DOS were found between OH-terminated surface and bulk valence bands, except for the appearing of the hydrogen states.

Our results lead to the conclusion that DFTB is able to provide a good description of the geometric and electronic structure of the α -Al₂O₃ (0001) surface, being suitable for further studies on the adsorptive properties of corundum.

Acknowledgements: PROBRAL action of CAPES-DAAD (Brazil-Germany), CNPq, FAPEMIG.

¹ K.C. Hass, W.F. Shneider, A. Curioni, W. Andreoni, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5527.

² L.G. Hector, S.M. Opalka, G.A. Nitowski, L. Wieserman, D.J. Siegel, H. Yu, J.B. Adams, *Surf. Sci.* **2001**, *494*, 20.

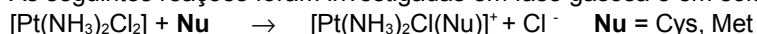
³ E.A. Soares, M.A. van Hove, C.F. Walters, K.F. McCarty, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 195405; P.J. Eng, T.P. Trainor, G.E. Brown Jr., G.A. Waychunas, M. Newville, S.R. Sutton, M.L. Rivers, *Science* **2000**, *288*, 1029.

⁴ I. Batyrev, A. Alavi, M.W. Finnis, *Faraday Discuss.* **1999**, *114*, 33.

Valdilei J. Da Silva^{*} (IC), Hélio F. Dos Santos (PQ).Núcleo de Estudo em Química Computacional – NEQC, Departamento de Química – ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora – MG, 36036-330. [*valdilley@gmail.com](mailto:valdilley@gmail.com)Palavras Chave: complexos de cisplatina com metionina e cisteína, *ab initio*.

Drogas antitumorais a base de platina são amplamente usadas como quimioterápicos para o tratamento de vários tipos de câncer. A cisplatina (*cis*-DDP) é um dos principais representantes dessa classe de moléculas. A *cis*-DDP é um complexo quadrático-plano e exerce atividade antitumoral pela sua interação com o DNA. Porém, mais de 90% do fármaco no sangue, proveniente da administração intravenosa de cisplatina, se liga covalentemente às proteínas do plasma². Os grupos tióis das proteínas, provenientes dos aminoácidos, L-cisteína (Cys) e L-metionina (Met) são muito reativos para com os compostos de platina e devem portanto ter um papel importante no comportamento farmacocinético e toxicológico dos complexos de platina no organismo³. No presente trabalho estruturas e propriedades termodinâmicas e cinéticas foram calculadas nos níveis HF e DFT (BHandH e mPW1PW91) na fase gasosa e em solução aquosa (IEFPCM, Radii=Bondi, $\epsilon=78,39$) utilizando o conjunto de funções de base 6-31G(d) (C, N, O, H e S) e LANL2DZ (Pt).

As seguintes reações foram investigadas em fase gasosa e em solução aquosa:



Nos complexos formados, a coordenação foi considerada pelo átomo de S do aminoácido. O mecanismo das reações é do tipo associativo, seguido de eliminação de um íon cloreto. Os estados de transição (TS) para os processos (1) e (2) apresentaram uma geometria bipirâmide trigonal distorcida (**Figura 1**), e foram caracterizados como TS de 1ª ordem através do cálculo de frequências harmônicas ($\nu \sim 150\text{icm}^{-1}$). Os intermediários envolvidos em cada processo foram localizados através de cálculos IRC e suas geometrias otimizadas. Os valores obtidos das constantes de velocidade nos níveis HF e BHandH têm grande discrepância do valor experimental, enquanto que para o nível mPW1PW91 os valores obtidos tanto para cisteína quanto para metionina estão mais próximos daqueles observados experimentalmente (**Tabela 1**).

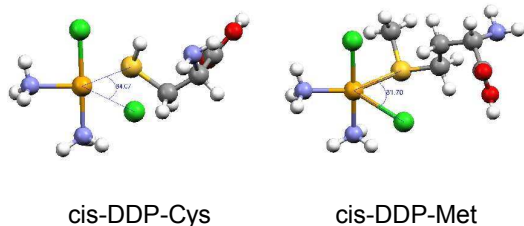


Figura 1: Geometrias HF dos estados de

Tabela 1. Valores obtidos das constantes de velocidade de segunda ordem ⁴ ($k_2/M^{-1}s^{-1}$) para a reação			
		Cys	Met
HF	k_g	$1,74 \times 10^{-9}$	$3,04 \times 10^{-11}$
	k_{aq}	$2,36 \times 10^{-4}$	$7,60 \times 10^{-7}$
BHandH	k_g	$1,40 \times 10^{-7}$	$4,20 \times 10^{-14}$
	k_{aq}	$2,36 \times 10^{-4}$	$2,48 \times 10^{-6}$
mPW1PW91	k_g	$3,87 \times 10^{-7}$	$1,12 \times 10^{-8}$
	k_{aq}	$2,97 \times 10^{-3}$	$2,48 \times 10^{-4}$
Expt ²	k_{aq}	$3,86 \times 10^{-2}$	$3,96 \times 10^{-2}$

Cálculos MP2 estão em desenvolvimento e estudos com polipeptídeos que contém Met e Cys serão realizados utilizando o método híbrido ONIOM, no sentido de avaliar o efeito do ambiente químico nas propriedades dos processos investigados.

R. N. Bose; S. K. Gbosb; S. Mogbaddas, *J. Inorg. Biochem.* **1997**, *65*,199. ²P. J. Bednarski, *J. Inorg. Biochem.* **1995**, *80*,1. ³O. Heudi; A. Cailleux; P. Allain, *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *71*, 61. ⁴L. A. S. Costa; W. R. Rocha; W. B. de Almeida; H. F. dos Santos, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387*,182.

Accurate theoretical calculation of core electron binding energies (CEBEs) of DNA bases using density functional theory (DFT).

Andre Kimura Okamoto(PG)¹ , Yuji Takahata(PQ)^{1*}, taka@iqm.unicamp.br, and Delano P. Chong(PQ)²

¹*Chemistry Department, State University of Campinas, 13084-862 Campinas, SP, Brazil*

²*Chemistry Department, The University of British Columbia, 2036 Main Mall, Vancouver, B.C. Canada*

KeyWords: CEBE, DFT, DNA bases.

Experimental techniques of X-ray photoelectron spectra (XPS), which is also known as ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), were developed more than three decades ago. Many XPS spectra of free molecules and solids have been published. XPS is to measure core electron binding energies (CEBEs). Accurate theoretical calculation of CEBEs, however, has become available only recently thanks to developments of density functional theory (DFT). DNA bases such as uracil, thymine, cytosine, adenine and guanine are fundamental building blocks of DNA. Detail knowledge of their physical and chemical properties is of fundamental importance. Core electron binding energies of the DNA bases in gas phase, CEBE(gas), were calculated using the scheme known as $E_{KS} (PW86x-PW91c/TZP+C_{rel})//DFT/TZP$. Experimental CEBEs of the bases found in the literature are all observed in solid state, CEBE(solid). There is a relation between CEBE(gas) and CEBE(solid): $CEBE(gas)=CEBE(solid)+WD$, where WD is work function deviation. If the value of WD is known, one can correlate calculated CEBE(gas) with observed CEBE(solid). In case of thymine, for example, WD of 5.36 eV was estimated. Average absolute deviation (AAD) of theoretical values of thymine from observed ones was 0.33 eV. Other DNA bases gave a similar result to this. (FAPESP, CNPq)

The semiempirical molecular orbital method known as Hydrogenic Atoms in Molecules, version 3 (HAM/3) is the only known semiempirical SCF method that enables one to calculate molecular core-electron binding energy (CEBE). In the present work, we investigate to what extent CEBE shifts (Δ CEBE) calculated by HAM/3 method are correlated with the Hammett σ constants. We also want to know the relation between the Δ CEBE obtained by the HAM/3 method and those by DFT(PW86x-PW91c)/TZP+C_{rel.}. Molecular geometries of substituted benzenes were optimized by HF/3-21G(d) method with the GAMESS package. The optimized structures were, then, used in HAM/3 to calculate CEBEs of atoms in the molecules. Δ CEBE, in unit of eV, was calculated with an equation, Δ CEBE = CEBE – 286.277, in which the constant term 286.277 eV corresponds to CEBE of carbon atom, as calculated with HAM/3, in benzene. Generally, Δ CEBE of carbons atoms in monosubstituted benzenes calculated by HAM/3 correlate well to those calculated by DFT (Figure 1). The correlation coefficients at *ortho*, *meta*, and *para* positions are 0.91, 0.92, and 0.95 respectively. Δ CEBE calculated by HAM/3 and the Hammett substituent σ constants also correlate with correlation coefficients greater than 0.9. HAM/3 is the only semiempirical method that enables one to calculate CEBE through the Δ E method. Therefore, the CEBE calculation for medium and large molecules can be conveniently accomplished by HAM/3. Δ CEBE calculated by HAM/3, as well as Hammett substituent σ constant, are well correlated with those observed and those calculated with a more elaborated theoretical method such as DFT. It can be conveniently employed, for instance, in Quantitative structure-activity relationship (QSAR) studies.

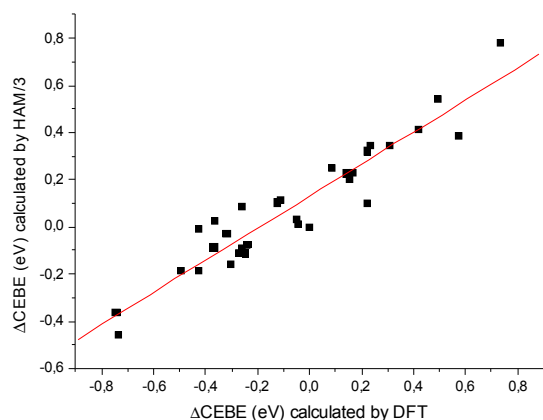


Figure 1: Regression plot between Δ CEBE calculated by HAM/3 and DFT methods to *para* carbon.

DETERMINAÇÃO DA ENERGIA POTENCIAL INTERMOLECULAR PARA A MISTURA PEG – H₂O PELO MÉTODO DE REGULARIZAÇÃO DE TIKHONOV

Roberto Pellacani G. Monteiro¹ (PQ), e-mail rpgm@cdtn.br, João Pedro Braga² (PQ)

¹Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN/CNEN

Rua Prof. Mário Werneck s/n.º, Campus da UFMG – Caixa postal 941 - 30123-970 Belo Horizonte, MG

²Departamento de Química – Universidade Federal de Minas Gerais - (31270-901) Belo Horizonte- MG

"Palavras chaves": ENERGIA POTENCIAL, PROBLEMAS INVERSOS,REGULARIZAÇÃO.

O estudo de sistemas líquidos envolvendo polímeros e macromoléculas é objeto de constante pesquisa em biotecnologia [1]. Propriedades termodinâmicas e conformações estruturais envolvendo essas classes de moléculas são definidas pelos respectivos potenciais de interação intermolecular os quais podem ser avaliados diretamente pelo segundo coeficiente do virial. No presente trabalho o potencial de interação foi determinado para a mistura polietileno glicol (PEG) – água a partir de dados experimentais coletados da literatura para o segundo coeficiente do virial [2]. Identificado como um problema mal-colocado segundo o conceito de Hadamard [3], aplicou-se a análise linear em problemas inversos e o método de regularização de Tikhonov [4].

Como modelo teórico, utilizou-se para a determinação do potencial de interação ϕ , a equação integral de Keller e Zumino [5], considerando-se apenas a parte repulsiva do potencial ,

$$B(T) = \frac{2\pi}{3kT} e^{-\varepsilon/kT} \int_0^{\infty} r^3 e^{-\phi/kT} d\phi$$

Essa equação, similar a de Fredholm de primeira ordem, após um tratamento matemático simples é discretizada e representada na forma matricial $\mathbf{Kf} = \mathbf{g}$, sendo $K = K(\phi, T)$ o kernel da integral, $f = r^3(\phi)$ a função a ser determinada

por regularização e $g = B(T)$ o dado experimental. A solução do presente problema inverso não considerando no momento flutuações nos dados experimentais e para um fator de regularização $\lambda = 0,1$ é dada por, $\mathbf{f}(\lambda) = (\mathbf{K}^T \mathbf{K} + \lambda \mathbf{I})^{-1} \times \mathbf{K}^T \mathbf{g} = r^3$. A figura 1 a

apresenta o resultado obtido para a distribuição do potencial repulsivo em função de r , distância intermolecular, para o sistema PEG-H₂O. Neste

tratamento, não é necessário definir um modelo estrutural para as moléculas de água e de PEG o que é considerado uma grande vantagem do método de regularização.

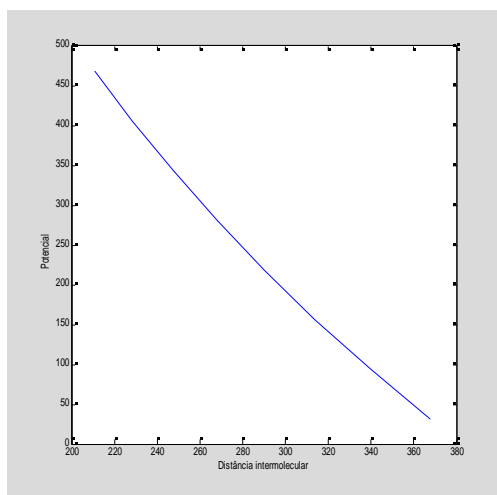


Figura 1- Potencial de interação em função da distância intermolecular

Referências Bibliográficas

- [1] ANNUNZIATA, O., Proceedings of the National Academy of Science, v.99, n.22, p.14165-14170, Oct.29, 2002.
- [2] Nagahama, K., Inomata, H., Saito, S., *Fluid Phase Equilibria*, 96, 203-214, 1994.
- [3] Hadamard, J. *Lectures on the Cauchy Problem in Linear Partial Differential Equations*, Yale University Press, 1923.
- [4] Viterbo, V.C., Neves, J.L., Braga, J.P., Monteiro, R.P.G., de Magalhães, W.F.. *International Journal of Quantum Chemistry*, 95, 97-102, 2003
- [5] Keller, J.B. & Zumino, B. J., *Chem. Phys.*, 30, 1351, 1959.

(Entidade financiadora: CNPq)

GAUSSIANS BASIS SETS OF TRIPLE AND QUADRUPLE ZETA VALENCE QUALITY FOR CORRELATED WAVE FUNCTIONS

Francisco E. Jorge (PQ), Pedro L. Barbieri (PG), Paulo A. Fantin (PG)

Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: jorge@cce.ufes.br

PALAVRAS-CHAVES: Gaussian basis sets, H, He, first- and second-row atoms, HF and MP2 calculations

In this work, the methodology originally developed to construct double zeta plus polarization function (DZP) basis sets for H-Ar [1] is extended to generate triple zeta and quadruple zeta plus polarization functions (TZP and QZP, respectively) basis sets. At the Hartree-Fock (HF) and Møller-Plesset second-order (MP2) levels, energies, dissociation energies, bond lengths, vibrational frequencies, and dipole moments for C₂, N₂, F₂, AlF, SiO, PN, SC, ClB, and P₂ were evaluated with these sets and compared with available experimental data and with results obtained with numerical HF (NHF) methods [2,3] and other basis sets [4,5,6].

The segmented contracted basis sets devised in this work offer the advantage of good accuracy and flexibility with few primitives. The choice of the polarization functions (p, d, f, and g) was made from the correlated atomic calculations.

It is shown that the correlation basis sets provide a systematic series of basis sets increasing accuracy and completeness. Most of the molecular properties considered here showed a trend to converge to well-defined limits as the basis set is systematically enlarged, from double zeta to quadruple zeta.

For all molecules studied, the total HF and second order correlation energies improve when the basis set increases in size, and the largest difference among the QZP and NHF energies is equal to 16 mhartree for P₂.

The mean absolute (percentage) deviations from experiment of MP2/QZP dissociation energy, bond length, vibrational frequency, and dipole moment are just 0.26 eV, 0.015 Å, 2.967%, and 0.17 D.

Finally, the calculations reported in this work provide a quantitative means of evaluating the overall performance of each basis set of the increase size hierarchical sequence. This is especially important for the smaller double and triple zeta basis sets are the only sets which can be used in calculations on much larger molecules. In general, the TZP set appears to be a good compromise between basis set size and accuracy. For the TZP basis sets, the mean absolute (percentage) deviations from experiment in dissociation energy, bond length, vibrational frequency, and dipole moment at the MP2 level are 0.15, 0.019, 3.551%, and 0.29, respectively.

1. Canal Neto A, Muniz, E. P., Centoducatte R., Jorge F. E. (2005) *J. Mol. Structure (Theochem)* 718:291.
2. Pyykko P, Sundholm D., Laaksonen L. (1987) *Molec. Phys.* 60:597; Pyykko P.; Diercksen G. H. F., Muller-Plathe F., Laaksonen L. (1987) *Chem. Phys. Lett.* 134:575.
3. Moncrieff, D., Kobus, J., Wilson, S. (1995) *J. Phys. B* 28:4555.
4. Pinheiro J. C., Jorge F.E., de Castro E. V. R. (1999) *J. Mol. Structure (Theochem)* 491:81.
5. Pinheiro J. C., Jorge F.E., de Castro E. V. R. (2000) *Int. J. Quantum Chem.* 78:15.
6. Muniz E. P., Jorge F. E. (2005) submitted for publication.

(CNPq,CAPES)

Estudo teórico de complexos de tetraciclinas com Pt(II)

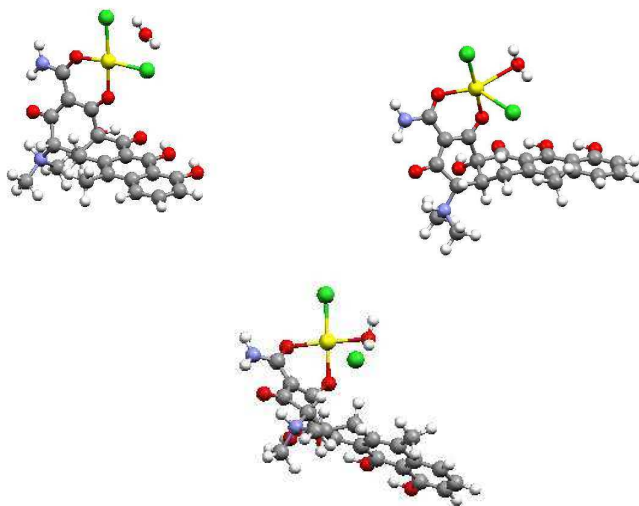
Bruna L. Marcial^{1*} (IC), Carolina F. de Miranda¹ (IC), Wagner B. de Almeida² (PQ) e Hélio F. dos Santos¹ (PQ) *blmarcial@yahoo.com.br

¹NEQC: Núcleo de Estudos em Química Computacional, Dep. de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, CEP 36036-330, Juiz de Fora, MG, Brasil

²LQC-MM: Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular, Dep. de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, CEP 312970-901, Belo Horizonte, MG, Brasil

Palavras-Chaves: tetraciclina, cisplatina, cálculos *ab initio*

As tetraciclinas constituem uma classe de antibióticos de amplo espectro de atuação. Diversos estudos teóricos envolvendo a análise conformacional, processos de complexação com íons metálicos assim como propriedades espectroscópicas têm sido realizados¹. Recentemente foi observado que a **tetraciclina** (TC) inibe o crescimento de certos tumores^{2,3}, fato que motivou o estudo de complexos de platina (II) com a tetraciclina, objetivando obter novos análogos da **cisplatina** que apresentem menor toxicidade e resistência à droga. Trabalhos experimentais^{2,3} têm relatado a síntese de complexos de Pt(II) com diferentes derivados da tetraciclina. Vogler e colaboradores² propuseram que o complexo com o análogo Cloreto de 5a,6-anidrotetraciclinaPt(II)-(AHTC-Pt) envolve coordenação da Pt(II) no anel A. Mais recentemente E. Chartone-Souza e colaboradores³ propuseram a coordenação da Pt(II) com a TC no sítio **IVA**(O_{am} - O₃). Nosso grupo vem estudando a estabilidade das possíveis formas de coordenação para AHTC-Pt (C₂₂H₂₂N₂O₇Cl₂Pt)⁴. A proposta é que a coordenação ocorre no anel A, sendo os sítios mais estáveis o **IIIA** (N_{am} - O₃) na fase gasosa e **VA**(O_{am} - O₁) em solução. No presente estudo foi feita análise teórica do processo de hidrólise das moléculas **IIIA** e **VA**. Os cálculos foram realizados no nível de teoria HF/6-31G (O,N,Cl)/3-21G(C,H)/LANL2DZ(Pt). Os estados de transição (TS) foram caracterizados através do cálculo de frequências harmônicas, os intermediários localizados através de cálculos de IRC e suas geometrias otimizadas. De acordo com os resultados obtidos até o momento, o modo de coordenação **VA**(19,3 Kcal/mol) apresenta uma menor energia de ativação em relação ao modo **IIIA**(22,5 Kcal/mol). Esses valores estão de acordo com os encontrados na literatura para complexos de Pt(II) como a *cis*-Dep(24,5 Kcal/mol)⁵, observando que o sítio **VA** apresenta um valor significativamente menor. Cálculos para o modo de coordenação **IVA**, proposto experimentalmente⁵, estão sendo realizados.



I1(VA)

TS(VA)

I2(VA)

¹(a).H.F. Dos Santos, W. B. De Almeida e M. C. Zerner, *J. Pharm. Sci.*, **87** (1998) 190, (b) H.F. Dos Santos, C. S. Nascimento, Jr., P. Belletato, W. B. De Almeida, *J. Mol. Strut. (Theochem)*, **626** (2003) 305. ² A. A. M. Aly, A. Strasser, A. Vogler, *Inorg. Chem. Commun.* **5** (2002) 411. ³E. Chartone-Souza, T.L.Loyola, M. B. Rodriguez, M. Á. De B. C. Menezes, N. A. Rey e E. C. P. Maia, *J. Inorg. Biochem.* **99** (2005) 1001. ⁴H. F. Dos Santos, W. B. De Almeida, *XII SBQT*, P219 (2003). ⁵L. A. S. Costa, W. R. Rocha, H. F. Dos Santos, *J. Chem. Phys.* **120** (3) (2004) 1253.

Reinaldo Centoducatte (PQ), Eduardo P. Muniz (PQ), Francisco E. Jorge (PQ)

Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: reinaldo@npd.ufes.br

PALAVRAS-CHAVES: DZP and ADZP basis sets, diatomic molecules containing first- and second-row atoms, HF and MP2 calculations

In this work, we apply at the first time, the double zeta plus polarization functions (DZP) and augmented DZP (ADZP) GBSs generated recently for hydrogen, helium, and first- and second-row atoms [1] to study the electronic ground states of the diatomic molecules CN⁻, N₂, AlF, SiO, PN, SC, ClB, and P₂. At the HF and Møller-Plesset second-order (MP2) levels, various molecular properties are calculated and compared with the corresponding experimental results and with those evaluated with the sets of Dunning *et al.* [2-4].

The mean absolute (percentage) deviations from experiment of MP2/ADZP dissociation energy, bond length, vibrational frequency, and dipole moment are just 0.45 eV, 0.042 Å, 4.5%, and 0.20 D.

With few exceptions, the total energies and highest occupied molecular orbital energies obtained with the DZP and ADZP basis sets are closer to NHF results than are energies calculated from cc-pVDZ and aug-cc-pVDZ levels [2-4]. In general, the DZP and ADZP second order correlation energies for the molecules studied here are lower than the corresponding ones evaluated with the sets of Dunning *et al.* [15-17].

At the MP2 level, the DZP and ADZP basis sets yield dissociation energies in closer accord with experimental results than those obtained from the cc-pVDZ and aug-cc-pVDZ, respectively. When diffuse functions are included in the basis sets, the dissociation energies increase and improve when compared with the experimental values.

At the HF level, calculated DZP, ADZP, cc-pVDZ, and aug-cc-pVDZ equilibrium structures are in good agreement with experimental data. They are markedly worsened over the corresponding structures calculated with the MP2 method.

At the HF and MP2 levels, the vibrational frequencies obtained using DZP and ADZP basis sets are closer to the available experimental values than the corresponding cc-pVDZ and aug-cc-pVDZ frequencies. Errors in calculated frequencies decrease when the MP2 method is used and when diffuse functions are added in the basis sets.

At the HF level, theoretical cc-pVDZ electric dipole moments are in better agreement with experimental values than are those obtained from the DZP basis sets, whereas, at the MP2 level, the opposite occurs. When the augmented basis sets are used, the mean absolute deviations obtained with the two theoretical approaches are very similar. Again, the application of the MP2 method to the basis sets improves agreement with experiment.

Inclusion of diffuse functions in basis sets is crucial to a good description of the components of the polarizability perpendicular to the bond. For N₂, the polarizability results obtained with the augmented sets [1-4], at the HF and MP2 levels, are in good agreement with the NHF and experimental values, respectively.

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

2. Dunning, Jr. T. H. *J. Chem. Phys.* 1989, **90**, 1007.

3. Woon, D. E.; Dunning, Jr. T. H. *J. Chem. Phys.* 1993, **98**, 1358.

4. Kendall, R. A.; Dunning, Jr. T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* 1992, **96**, 6796.

(CNPq,CAPES)

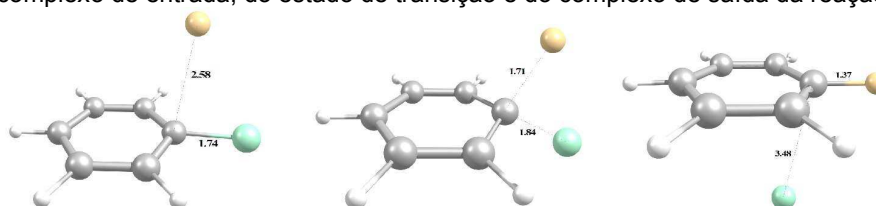
REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA. UM ESTUDO AB INITIO EM FASE GASOSA E EM SOLUÇÃO AQUOSA.

Eudes Eterno Fileti* (PQ), Tatiana Giroldo (PG) e José Manuel Riveros (PQ) *fileti@iq.usp.br

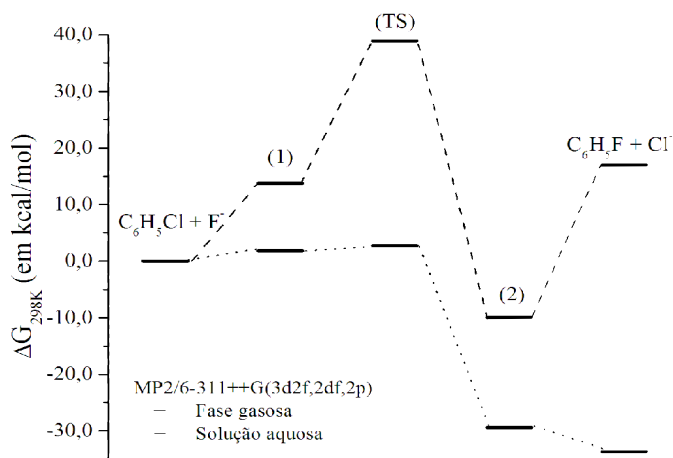
Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

PALAVRAS-CHAVES: reações químicas, substituição nucleofílica aromática, solvatação, ab initio.

Ao contrário das reações S_N2 em fase gasosa, pouco se sabe a respeito dos mecanismos e da energética das reações de substituição nucleofílica aromática, S_NAr em fase gasosa e como a reatividade em fase gasosa se correlaciona com estas reações em fase condensada. Neste trabalho caracterizamos quatro reações S_NAr tanto em fase gasosa como em solução. Cálculos ab initio em nível MP2/6-311++G(3d2f,2df,2p)//MP2/6-31+G(d,p) foram realizados para o estudo das reações $C_6H_5F + X^-$; onde $X = F, Cl, OH$ e NO_2 . O modelo empregado para o tratamento do solvente foi o COSMO-RS. A figura abaixo ilustra as estruturas do complexo de entrada, do estado de transição e do complexo de saída da reação para $X = Cl$.



As energias destes complexos em relação a soma das energias das espécies F^- e C_6H_5Cl em separado, são respectivamente, -4.89, -4.85 e -35.1 kcal/mol. Note que o complexo de entrada e o estado de transição tem essencialmente a mesma energia em fase gasosa. Esse comportamento é observado para todas as reações, com exceção da reação envolvendo o grupo NO_2 para a qual a diferença foi da ordem de 4 kcal/mol. A energia de Gibbs para a reação em fase gasosa foram respectivamente 1.81, 2.69 e -29.40 kcal/mol para temperatura de 298 K. Em solução aquosa este perfil mudou drasticamente, como pode ser visto na figura ao lado. No caso da reação $C_6H_5F + Cl^-$; apresentada acima, as energias livres de solvatação relativas as espécies separadas foram 13.78, 38.93 e -9.92 kcal/mol. Para as outras reações obtivemos variações semelhantes. (FAPESP)



Análise teórica do efeito do meio nas propriedades ópticas não lineares (NLO) de derivados do diâni-on esquarato [(C₄O₄)²⁻]

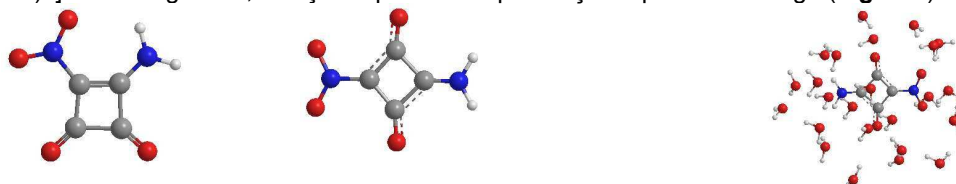
Geórgia M. A. Junqueira* (PQ) e Hélio F. Dos Santos (PQ)

georgia@ice.ufjf.br

NEQC: Núcleo de Estudos em Química Computacional, Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, CEP 36036-330, Juiz de Fora, MG, Brasil

palavras chave: derivados de oxocarbonos, óptica não linear (NLO), Time Dependent Hartree-Fock (TDHF)

Métodos ópticos^{1,2} podem ser utilizados para analisar o comportamento estrutural de moléculas em solução. Neste contexto, estudos^{3,4} têm sido feitos para se avaliar a influência do meio nas propriedades ópticas não lineares (NLO) de moléculas como p-nitroanilina¹ e colágeno⁴. Alterações nas propriedades NLO em função do solvente são, em geral, atribuídas à formação de ligações de hidrogênio soluto-solvente ou estruturas supramoleculares. No presente trabalho, foram obtidas propriedades NLO de derivados do íon esquarato [(C₄O₄)²⁻] em fase gasosa, solução aquosa e na presença de pontos de carga (**Figura I**).



[1,2-(C₄O₂)(NO₂)(NH₂)]

Moléculas isoladas

[1,3-(C₄O₂)(NO₂)(NH₂)]

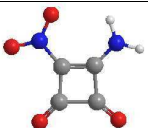
[1,3-(C₄O₂)(NO₂)(NH₂)(H₂O)₂₄]

Supermolécula obtida da simulação de Monte Carlo

Figura I

Cálculos *ab initio* das hiperpolarizabilidades e momento de dipolo permanente considerando as moléculas isoladas e na presença de pontos de carga foram obtidos utilizando metodologia TDHF//HF/6-31+G(d,p) através do programa computacional GAUSSIAN03⁵. Com o objetivo de analisar a influência do solvente explícito nas propriedades NLO, foi empregado procedimento seqüencial MC/MQ desenvolvido por K. Coutinho e S. Canuto⁶, no qual cálculos mecânico-quânticos são feitos em supermoléculas geradas por simulações computacionais de Monte Carlo e posteriormente selecionadas estatisticamente. Cálculos de hiperpolarizabilidades e momentos de dipolo permanente incluindo a primeira camada de solvatação (24 moléculas de água) foram obtidos através da metodologia TDHF//AM1 implementada no programa computacional MOPAC7⁷.

Tabela I. Valores calculados de hiperpolarizabilidades ($\beta \times 10^{-30}$ esu/cm⁵) e momentos de dipolo permanente ($\mu \times$ Debye).

	TDHF					
	HF/6-31+G(d,p)			AM1		
		β	μ		β	μ
Fase gasosa	2,06	9,88	Fase gasosa	6,00	11,12	
24 pontos de carga	1,81	9,87	24 moléculas de água	1,57	6,26	

De acordo com resultados preliminares (**Tabela I**), nos níveis de teoria TDHF//HF/6-31+G(d,p) e TDHF//AM1 são verificados decréscimos dos valores das hiperpolarizabilidades e momentos de dipolo das moléculas na presença de pontos de carga e em solução aquosa em relação aos dados obtidos em fase gasosa. Entretanto, este efeito é bem mais pronunciado nos dados obtidos no nível de teoria AM1. Estudos em desenvolvimento incluem novos derivados de oxocarbonos, assim como análise do efeito do solvente nas propriedades NLO utilizando modelos contínuos de solvatação.

Referências:

¹F. L. Huyskens, P. L. Huyskens, A. Persoons, *J. Mol. Struct.*, 1998, **448**, 161. ²P. L. Franzen, L. De Boni, D. S. Santos Jr, C. R. Mendonça, S. C. Zílio, *J. Phys. Chem.*, 2004, **108**, 19180. ³M. Szablewski *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3144. ⁴V. I. Shcheslavskiy, G. I. Petrov, V. V. Yakovlev, *Chem.Phys. Lett.*, 2005, **402**, 170. ⁵M. J. Frisch *et al*, Gaussian03, Revision B.05, Gaussian, Inc, Pittsburg, PA, 2003. ⁶K. Coutinho, S. Canuto, *Adv.Quantum Chem.*, 1997, **28**, 89. ⁷J. P. Stewart, MOPAC 93.00 Manual, Fujitsu Limited, Tokyo, Japan (1993).

053

Estudo Oniom da formação de Metanol em superfície de ZnO.

João B. L. Martins* (PQ)¹, Carlton A. Taft (PQ)², Elson Longo (PQ)³.

Lopes@unb.br.

1. Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 04478, Brasília, DF, 70919-970
2. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - Departamento de Matéria Condensada e Física Estatística, R. Xavier Sigaud, 150, Rio de Janeiro, R.J., 22290-18
3. Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, São Carlos, SP, 13565.

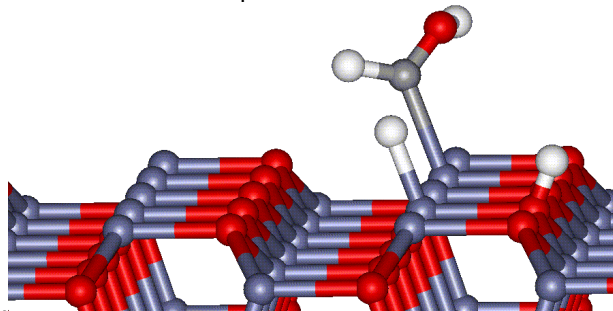
Palavras-Chaves: *metanol, Oniom, ZnO.*

Existe um interesse considerável em entender a interação de moléculas em superfícies de óxidos metálicos. O papel da adsorção em óxidos metálicos é de central importância em muitas das aplicações tecnológicas, tais como sensores de gases. Muitas das interações entre metais e óxidos metálicos em sistemas suportados determinam uma parte importante das propriedades destes sistemas.

O óxido de zinco é o componente principal do conhecido catalisador Cu/ZnO para a síntese de metanol, a partir de misturas CO/H₂ e CO₂/H₂. Pré-tratamentos com CO/H₂ podem influenciar a formação de metanol. Espécies metóxido são formadas neste pré-tratamento, sendo rapidamente hidrolisada pela água adsorvida. Entretanto, o mecanismo é ainda controverso.

A interação de moléculas de CO e H₂ em superfície de ZnO (10 $\bar{1}$ 0) tem importante aplicações na formação catalítica do metanol. Desta forma, cálculos Oniom, em duas camadas (B3LYP/6-31G* : UFF), foram realizados com o objetivo de estudar a formação de metanol. Modelos de aglomerados foram usados para descrever a superfície. O modelo de (ZnO)₃₄₈ foi dividido em duas camadas, sendo a de mais alta B3LYP com (ZnO)₁₁ e a outra com (ZnO)₃₃₇ com UFF, o qual foi usado para embeber o aglomerado menor e prevenir os efeitos devido ao tamanho finito do modelo. Os intermediários sugeridos na literatura foram testados. Os parâmetros geométricos dos intermediários foram completamente otimizados. A estrutura geométrica, energias, orbitais SCF, densidade de estados, frequências vibracionais e população de Mulliken foram analisados.

A maior variação da energia de interação foi encontrada para a espécie -HCO. Esta espécie é o primeiro intermediário do mecanismo proposto na literatura. A protonação do carbono na espécie -HCO mostrou-se também estável em concordância com o mecanismo proposto na literatura. As distâncias interatômicas foram comparadas com dados disponíveis da literatura.



Agradecimentos: Cenapad-SP, LNCC e CNPq

Estudo teórico de dímeros de água com halometanos.

Antonio Donizete Braga* (PG), João Batista Lopes Martins (PQ), José Roberto dos S. Politi (PQ)

Lopes@unb.br

UnB, Instituto de Química, Laboratório de Química Computacional, CP 04478, Brasília, DF, 70904-970.

Palavras-Chaves: halometanos, ligação de hidrogênio, ab initio.

Halometanos tem sido extensivamente estudados, principalmente devido a sua importância ambiental e tecnológica. Considerando a clara importância da ligação de hidrogênio, foram estudadas a influência de cloro, flúor e bromometanos na formação de dímeros com água destes halometanos.

Neste estudo, métodos de estrutura eletrônica foram utilizados para determinar a influência da ligação de hidrogênio na formação dos dímeros. Foram utilizados os métodos Hartree-Fock, de Funcional de densidade, bem como o perturbacional *MP2*, com o objetivo de incluir efeitos de correlação. Diversas funções de base foram utilizadas, com o objetivo de verificar a influência destas funções na energia de interação. As funções de base 3-21G, 6-31G, 6-31G*, 6-31+G*(d), 6-31++G(3df, 2pd), e D95, bem como as de correlação consistentes cc-pVDZ, foram empregadas. O erro de superposição de função de base foi levado em consideração usando a Correção de *Counterpoise*. A partição da energia foi estudada na formação dos dímeros usando o método de Morokuma, implementado no programa *GAMESS* para o método Hartree-Fock. Foi utilizado o programa *GAUSSIAN98* para a otimização das geometrias dos dímeros, bem como o cálculo das frequências vibracionais. As geometrias otimizadas para todas as espécies foram determinadas nos níveis *HF*, *B3LYP* e *MP2* para cada uma das funções de base. Estudos das estruturas dos dímeros otimizadas sugerem uma influência da substituição dos halogênios para a energia de ligação. O erro de superposição de base tem maior contribuição para a menor função de base, conforme esperado. Na Figura 1 estão representados os resultados da interação água-halometano na função de base 6-31++G(3df,2pd). O dímero metano-água é o que apresentou menor estabilidade. Os resultados de energia de interação *B3LYP* e *MP2* apresentam menor energia em relação ao Hartree-Fock. A energia de interação mostrou-se menor, em magnitude, para os métodos *B3LYP* e *MP2*, em relação ao *RHF*, bem como apresentou-se menor com a expansão da função de base.

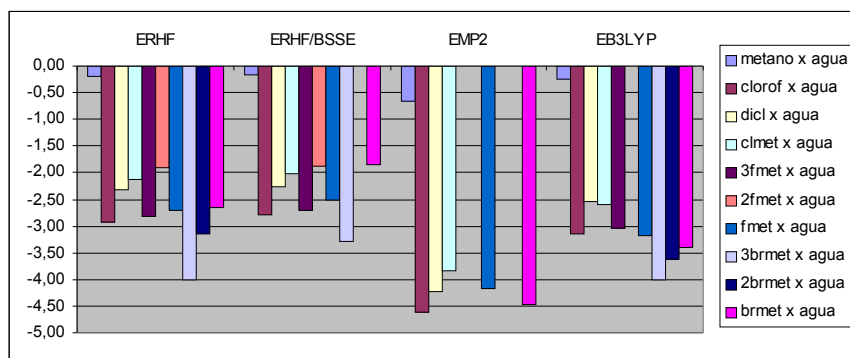


Figura 1- Energia de interação, em kcal/mol, para a função de base 6-31++G(3df,2pd).

Estrutura molecular e vibrações normais de baixa frequência da molécula de adição HCN-BF₃Yoshiyuki Hase (PQ) hase@iqm.unicamp.br*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas*Palavras-Chaves: *Composto de adição HCN-BF₃, Geometria molecular, Frequência vibracional*

Na comunicação apresentada na última reunião anual da SBQ de 2005, mostramos que os resultados dos cálculos ab initio, para o composto de adição entre as moléculas CH₃CN e BF₃, podem ser classificados em dois grupos de acordo com a distância da ligação de coordenação N-B. O primeiro grupo possui um comprimento de ligação relativamente longo, mais que o obtido experimentalmente através da espectroscopia de microondas da fase gasosa. A vibração normal correspondente ao estiramento desta ligação foi calculada na região de 100-50 cm⁻¹. O comprimento de ligação N-B do segundo grupo varia entre os experimentais da fase gasosa e a difração de raios-X no estado sólido. Neste caso, as distâncias de ligação N-B e os ângulos de valência N-B-F estão linearmente correlacionados nos diversos cálculos, usando-se diferentes níveis de aproximação e variedade de conjuntos de bases. O estiramento N-B também varia conforme a distância de ligação e o limite superior aproxima-se ao valor medido pela espectroscopia por infravermelho para o composto sólido em 350 cm⁻¹.

Com a intenção de estudar se estas relações são exclusivamente para o tal composto ou poder-se-iam acontecer com outras moléculas similares, apresentamos nesta comunicação a aplicação dos mesmos procedimentos computacionais ao sistema de coordenação entre as moléculas HCN e BF₃. Embora o espectro vibracional do HCN-BF₃ seja ainda desconhecido, as vibrações moleculares são calculadas, além de otimizar os dos parâmetros geométricos.

Os cálculos ab-initio em níveis HF, MP2 e B3LYP foram feitos usando o programa GAMESS com os diversos conjuntos de base. Para as geometrias otimizadas, as matrizes hessianas em coordenadas cartesianas foram transformadas as constantes de força em coordenadas internas devidamente escolhidas para eliminar as contaminações dos modos normais pelos movimentos translacionais e rotacionais.

Os resultados mostram que os vários cálculos otimizam a distância de ligação N-B em tornos de 2,4 a 2,7 Å, o qual pertencem ao Grupo A, e os outros cálculos (Grupo B) deram de 1,6 a 1,9 Å para esta ligação de coordenação. Os dois grupos são bem definidos. Esta ligação conhecida experimentalmente é de 2,47 Å pela espectroscopia de microondas. A respeito da relação entre a distância N-B e o ângulo de coordenação N-B-F, os dados calculados mostram uma boa correlação linear variando o ângulo de 90° a 104°. Apesar dos dados dos grupos A e B estarem agrupados e separados entre si, um dado intermediário, também calculado, conecta os dois grupos. Mesmo o espectro de microondas não conseguiu determinar o ângulo de coordenação; o ângulo de 93° poder-se-ia sugerido para a molécula de HCN-BF₃ baseando-se nesta relação. Sobre a vibração normal do estiramento N-B, esta frequência calculada não é tão bem relacionada com a distância N-B, como obtivemos para CH₃CN-BF₃, mas existe uma tendência claramente determinada. Os cálculos indicam que a banda de estiramento N-B é provavelmente em torno de 100 cm⁻¹, que é muito baixa do que a considerada anteriormente nos estudos experimentais para as moléculas similares tais como HCN-BCl₃ e HCN-BBr₃, em volta de 700 cm⁻¹. Deste modo, umas simulações de algumas propriedades moleculares podem ser tratadas de um modo melhor baseando-se num conjunto de cálculos ab-initio.

Modelagem Molecular de Compostos Amídicos com Atividade Frente às Larvas do *Aedes aegypti*
Iris Raquel M. Tébeka¹ (IC) e João Bosco P. da Silva¹(PQ)

escrevapramim@gmail.com

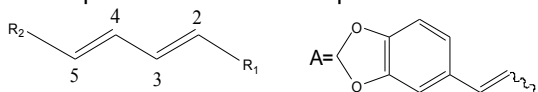
1 – Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife (PE), Brasil.

Palavras-Chaves: *Aedes aegypti*, (Tio)Amidas, Ab Initio,

A constatação pela FUNASA que o *Aedes aegypti* vem apresentando resistência ao temephos (que é utilizado a 1%) em nove de 22 municípios dos estados do Rio de Janeiro e São Paulo, desde dezembro de 1999,¹ tem despertado o interesse pela busca de larvicidas alternativos para o controle epidemiológico da dengue. Neste sentido, Park e colaboradores² publicaram recentemente a presença no fruto da *Piper nigrum* de uma classe de amidas (Figura 1) com atividade frente à larva do *A. aegypti* no 3º estágio larval com LC₅₀ de: 0.89 ppm, 0.10 ppm, 0.04 ppm e 5.10 ppm para os compostos **1-4**, respectivamente.

Neste trabalho, cálculos de orbitais moleculares, *ab initio* HF/3-21G(d,p) foram realizados, com o programa Gaussian 94, para acessar a informações sobre a conformação e configuração molecular, para avaliar a presença de efeitos eletrônicos associados à estrutura molecular, bem como prever o efeito da substituição do oxigênio por enxofre, gerando os compostos tioamídicos, na estabilidade da unidade (tio) amídica dos compostos **1-4**. Também foram realizados cálculos do coeficiente de partição (LogP) para estas amidas através do programa KOWWIN (v. 1.67).

Nossos resultados prevêem que o grupo 3,4-metilenodioxifenil (Q) é mais estável na configuração *E* na dupla ligação C4=C5 (ver Figura 1). Além disto, o ângulo diédrico CH₂CH₂CH=CH é próximo a 113°, indicando a presença de efeito hiperconjugativo entre os orbitais (CH₂-CH₂) e (CH=CH), levando, portanto, a um arranjo particular deste domínio molecular, conforme pode ser apreciado na Figura 2. Ainda, observa-se o fortalecimento da ligação (tio)amídica pela substituição do oxigênio pelo átomo de enxofre nos correspondentes compostos tioamídicos **1-4**. De fato, o comprimento da ligação amídica (NC) é previsto ser próximo a 1.356 Å nos compostos oxoamídicos, enquanto que nos correspondentes compostos tioamídicos esta ligação é prevista próxima de 1.337 Å. Os valores previsto de LogP são: 7.23, 6.25, 5.27 e 3.69 para os compostos de **1-4**, respectivamente. Esses resultados concordam com o valor crescente do momento de dipolo calculado: 2.87 D, 2.90 D, 2.97 D e 3.44 D, respectivamente. Observa-se, para os compostos **1-3** (aminas secundárias), uma associação entre o aumento da atividade com a diminuição do valor do LogP. É interessante notar que o composto **4** (amina terciária), mesmo apresentando o menor valor de LogP = 3.69, apresenta a pior atividade larvicida (5,10 ppm). Portanto, se essa associação for correta, espera-se para o composto **5**, que também é uma amida secundária e que apresenta o menor valor de LogP, 3.52, uma atividade superior aos demais compostos desta série.



- 1) R₁ = *N*-isobutilamida, R₂ = (CH₂)₆A
- 2) R₁ = *N*-isobutilamida, R₂ = (CH₂)₄A
- 3) R₁ = *N*-isobutilamida, R₂ = (CH₂)₂A
- 4) R₁ = piperidina-1-carbaldeído, R₂ = Q
- 5) R₁ = *N*-isobutilamida, R₂ = Q

Figura 1 – Estrutura geral dos compostos amídicos.

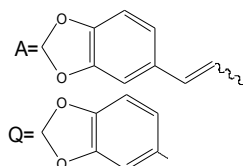


Figura 2 – Estrutura otimizada HF/3-21G(d,p) de **3**.

Referências:

1 - FUNASA - Ministério da Saúde - **Monitoramento da resistência das populações do *Aedes aegypti* no país**, 2000, Relatório: documento mimeografado, Brasília, D.F.

2 - PARK, II-K. *et al.*; *J. Agric. Food Chem.* **50**,1866-1870(2002).

GAUSSIAN BASIS SETS FOR CORRELATED WAVE FUNCTIONS. HYDROGEN, HELIUM, FIRST- AND SECOND-ROW ATOMS

Alexrenan R. de Oliveira (PG), Paulo S. Sagrillo (PG), Francisco E. Jorge (PQ)

Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: alexrenan@cce.ufes.br

PALAVRAS-CHAVES: Gaussian basis sets, H, He, first-and second-row atoms, HF and MP2 energies

In this work, the methodology originally developed to construct double zeta plus polarization function (DZP) basis sets for H-Ar [1] is extended to generate 5 zeta plus polarization functions (5ZP) basis sets. At the Hartree-Fock (HF) and Møller-Plesset second-order (MP2) levels, energies, dissociation energies, and dipole moments for N₂ and CO were evaluated with these sets and compared with available experimental data and with results obtained with numerical HF (NHF) methods [2] and other larger Gaussian basis sets (GBSs) [3,4].

For all molecules studied, the total HF and second order correlation energies improve when the basis set increase in size, and the largest difference among the 5ZP and NHF energies [2] is equal to 0.7 and 0.6 mhartree for N₂ and CO, respectively. Besides this, for N₂ and CO, our second-order correlation energies correspond respectively to 88% and 89% of estimates of the limiting values [5,6]. The 5ZP basis sets give respectively total HF and second order correlation energies better and slightly worsen than those computed with the larger GBSs of Ref. [4].

The MP2/5ZP dissociation energy and dipole moment are (the experimental values are in parentheses): N₂ – 10.3 (9.9eV); CO - 11.7 (11.2eV) and 0.27 (0.11D).

The segmented contracted basis sets devised in this work offer the advantage of good accuracy and flexibility with few primitives. The choice of the polarization functions (p, d, f, g, and h) was made from the correlated atomic calculations.

It is shown that the correlation basis sets constructed here and in previous works [1,7] provide a systematic series of basis sets increasing accuracy and completeness. Most of the molecular properties considered here showed a trend to converge to well-defined limits as the basis set is systematically enlarged, from double zeta to 5 zeta.

1. Canal Neto A, Muniz, E. P., Centoducatte R., Jorge F. E. (2005) J. Mol. Structure (Theochem) 718:291.
2. Moncrieff D., Kobus J., Wilson S. (1995) J. Phys. B 28:4555.
3. Canal Neto A, Jorge F. E., Centoducatte R. (2002) Int. J. Quantum Chem. 90:244.
4. Moncrieff D., Wilson S. (1998) J. Phys. B 31:3819.
5. Moncrieff D., Wilson S. (1996) J. Phys. B 29:2425.
6. Wilson S., Silver D. M. (1980) J. Phys. B 72:2159.
7. Barbieri P. L., Fantin P. A., Jorge F. E. (2005) submitted for publication.

(CNPq,CAPES)

MODELO DE QSAR-3D DE UMA SÉRIE DE INIBIDORES NÃO-NUCLEOSÍDEOS DA TRANSCRIPTASE REVERSA DO HIV-1

Monique A. Brito (PG)¹ monique@iq.ufrj.br, José Jair V. Cirino (PQ)¹, Carlos R. Rodrigues (PQ)², Helena C. Castro (PQ)³, Ricardo Bicca de Alencastro (PQ)¹, Magaly G. Albuquerque (PQ)¹

¹LabMMol, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFRJ. ²ModMolQSAR, Departamento de Fármacos, Faculdade de Farmácia, UFRJ. ³LaBioMol, Instituto de Biologia, UFF.

PALAVRAS-CHAVES: CoMFA, HIV-1, inibidores não-nucleosídeos

No ciclo replicativo do HIV existem diversos alvos potenciais para o planejamento e desenvolvimento de novos fármacos antiretrovirais para o tratamento da AIDS. Dentre eles, a transcrição reversa da fita genômica simples de RNA do HIV-1 em dupla fita de DNA, realizada pela enzima transcriptase reversa (*reverse transcriptase*, RT), é um dos mais estudados [Mai *et al.*, *Bioorg. Med. Chem.*, 2005:2065]. Duas classes de inibidores de RT são descritas: os análogos de nucleosídeos (*nucleoside RT inhibitors*, NRTIs) e os não-nucleosídeos (*non-nucleoside RT inhibitors*, NNRTIs). Na prática clínica, os NRTIs provocam diferentes e severos graus de efeitos tóxicos inerentes ao seu mecanismo de ação e que cepas virais mutantes resistentes surgem rapidamente [De Clercq, *Int. J. Biochem. Cell. Biol.*, 2004:1800]. Por outro lado, a terapia com NNRTIs, apesar de também ter a desvantagem do surgimento de cepas resistentes, provoca menos efeitos adversos. Desta forma, a terapia que combina o uso de NRTIs e NNRTIs tem sido amplamente adotada para o tratamento da AIDS, na tentativa de reduzir os efeitos tóxicos e o grau de resistência. As estruturas cristalográficas de vários complexos enzima-inibidor mostram que os NNRTIs ligam-se a um sítio alostérico comum, localizado a cerca de 10Å do sítio polimerase catalítico, impedindo a ligação dos nucleosídeos naturais e bloqueando assim a atividade catalítica da RT. Mai *et al.* [*J. Med. Chem.*, 1999:619] sintetizaram uma série de diidroalcoxibenziloxopirimidinas (DABOs) como inibidores específicos da RT da classe dos NNRTIs, planejados a partir de um derivado do isotrimetoprim, um inibidor potente e seletivo da RT. Os DABOs contêm um núcleo oxopirimidina ligado na posição C2 a uma cadeia alquila ou cicloalquila via um átomo de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; na posição C5, a um grupo alquila; e na posição C6, a um grupo benzila ou metileno-naftila (Fig.1).

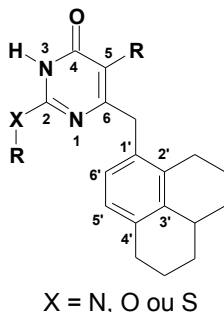


Fig.1. Estrutura geral dos DA-BOs

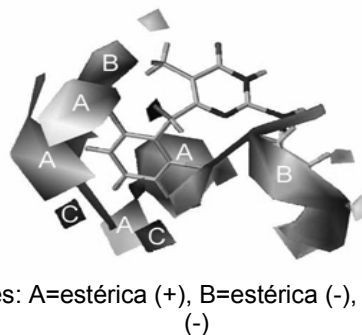


Fig.2. Modelo de QSAR-3D (CoMFA)

Com o objetivo de desenvolver inibidores mais potentes e seletivos para a RT de HIV-1, desenvolvemos um modelo de QSAR (*Quantitative Structure-Activity Relationship*) em três dimensões (3D) usando o método de “Análise Comparativa do Campo Molecular” (*Comparative Molecular Field Analysis*, CoMFA, Tripos, Inc.) para uma série de NNRTIs da classe dos DABOs com variação de atividade biológica de 4 unidades logarítmicas. Os compostos foram construídos a partir da estrutura 3D do composto MKC co-cristalizado com a RT do HIV-1 (código no PDB: 1RT1) no programa Spartan (Wavefunction, Inc.) e foram geometricamente otimizados com o método semiempírico AM1 (*Austin Method 1*) disponível no Spartan. O modelo obtido foi validado estatisticamente ($q^2_{LOO}=0,737$, $r^2=0,954$, $F=197,748$ e $SE=0,192$, $n=64$) e apresenta elevada capacidade preditiva (q^2), elevado ajuste dos dados (r^2), elevada significância (F) e pequeno desvio padrão (SE). Os mapas de contorno do modelo de CoMFA (Fig.2) demonstram que as interações estéricas e eletrostáticas contribuem com 38,6% e 61,4%, respectivamente, para a explicação da variação da potência inibitória. O modelo serve para melhor compreender as interações enzima-inibidor desta classe de compostos e pode ser utilizado no planejamento e proposição de novos derivados análogos aos DABOs com atividade inibidora da transcriptase reversa do HIV-1.

(Apoio: FAPERJ, FUJB-UFRJ, CAPES, CNPq; Agradecimento: Prof. Carlos A. Montanari – UFMG)

CALCULATIONS WITH CORRELATED MOLECULAR WAVE FUNCTIONS. HF, MP2, AND DFT CALCULATIONS ON SECOND-ROW DIATOMIC HYDRIDES

Paulo S. Sagrillo (PG), Francisco E. Jorge (PQ), Eduardo P. Muniz (PQ)

Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo

E-mail: p.sagrillo@ig.com.br

PALAVRAS-CHAVES: DZP and ADZP basis sets, second-row diatomic hydrides, HF, MP2, and DFT calculations

The present work investigate the performance of the DZ plus polarization functions (DZP) and augmented DZP (ADZP) Gaussian basis sets, which were recently generated for hydrogen, helium, and first- and second-row atoms [1], to describe electronic molecular structures. Total energy, dissociation energy, bond length, vibrational frequency, and dipole moment of the second-row diatomic hydrides have been computed using HF, Møller-Plesset second-order (MP2), and density functional theory (DFT) wave functions constructed from the DZP and ADZP basis sets [1]. The results of all these properties were compared with the corresponding ones obtained with the widely used cc-pVDZ and aug-cc-pVDZ basis sets [2-4].

The second-order correlation energies computed with the cc-pVDZ and aug-ccpVDZ basis sets are respectively lower and larger than those evaluated with the DZP and ADZP basis sets.

At the MP2 and DFT levels, the DZP and ADZP dissociation energies are as good as the cc-pVDZ results and better than the aug-ccpVDZ results, respectively. In general, the DFT/ADZP values are capable of reproducing experimental dissociation energies to high accuracy ($\pm 1-2$ kcal/mol).

For bond length and harmonic vibrational frequency, the DZP and ADZP basis sets provide results of higher accuracy than the basis sets of Dunning *et al.* for HF, MP2 and DFT calculations. The mean absolute deviations from experiment of HF/DZP, cc-pVDZ, ADZP, and aug-cc-pVDZ bond lengths are just 0.0084, 0.0121, 0.0109, and 0.0169 Å.

The DFT showed to be the best approach to calculate dissociation energy and harmonic vibrational frequency.

At the HF, MP2, and DFT levels, the best theoretical dipole moment results are obtained with the ADZP basis sets.

Finally, it is important to say that, in general, the computational times spent to realize the calculations reported in this work with the sets of Canal Neto *et al.* [1] are smaller than the corresponding ones spent with the sets of Dunning *et al.* [2-4]. We believe that the difference in the CPU time arises mainly because of the different contraction scheme employed in each approach.

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

2. Dunning, Jr. T. H.; *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007.

3. Woon, D. E.; Dunning, Jr. T. H.; *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1358.

4. Kendall, R. A.; Dunning, Jr. T. H.; Harrison, R. J.; *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 6796.

(CNPq,CAPES)

Marina Pelegrini¹(PG), Orlando Roberto-Neto²(PQ), Francisco B. C. Machado¹(PQ).
marinape@ita.br

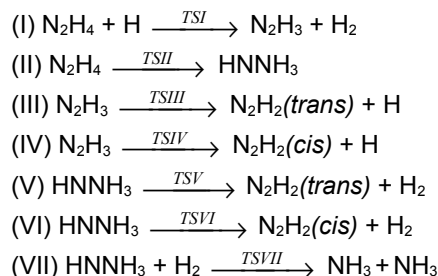
¹Departamento de Química - Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos – SP.

²Divisão de Fotônica - Instituto de Estudos Avançados – São José dos Campos – SP.

“PALAVRAS CHAVES”: *ab initio*, IRC, velocidade de reação.

Hidrazina (N_2H_4), assim como muitos compostos nitrogenados formam um importante grupo de moléculas utilizado em uma ampla variedade de áreas da química. Hidrazina e seus derivados podem também ser utilizados como combustíveis em satélites, foguetes e lançadores de satélites, e nosso interesse é estudar as reações que levam à sua decomposição.

Neste trabalho, estudou-se as reações envolvidas na decomposição de hidrazina a diazina (N_2H_2) e amônia (NH_3). Para isto, cálculos de estrutura eletrônica e de coordenadas de reação intrínseca (IRC) foram realizados utilizando o método MP2 e o conjunto de base atômica cc-pVTZ, caracterizando reagentes, espécies intermediárias, estados de transição e produtos das seguintes reações:



Estas reações fazem parte dos passos de iniciação em estudos de modelamentos cinéticos da decomposição e chama de hidrazina existentes na literatura, portanto um estudo *ab initio* destas reações deve ser importante para o entendimento do processo de decomposição da hidrazina. Para o estudo destas reações, foram considerados os isômeros *cis* e *trans* de N_2H_2 .

Para todas as espécies moleculares envolvidas, calculou-se as estruturas geométricas de equilíbrio, as frequências vibracionais harmônicas, a energética das reações, e as constantes de velocidade de cada reação $k(T)$.

A decomposição de hidrazina à diazina pode ocorrer através de dois intermediários de reação – N_2H_3 e $HNNH_3$, e a decomposição à amônia ocorre via $HNNH_3$. Para a conversão de N_2H_4 à N_2H_3 foi possível caracterizar o estado de transição apenas na presença de hidrogênio radicalar.

Alguns resultados utilizando o método MP2/cc-pVTZ para a entalpia das reações de decomposição global são dados a seguir, onde se observa que a decomposição de hidrazina a diazina são processos exotérmicos e a decomposição à amônia é um processo endotérmico.

$N_2H_4 \rightarrow N_2H_2(\textit{trans}) + H_2$	$\Delta H_{298}^0 = + 25,10$
$N_2H_4 \rightarrow N_2H_2(\textit{cis}) + H_2$	$\Delta H_{298}^0 = + 30,20$
$N_2H_4 \rightarrow NH_3 + NH_3$	$\Delta H_{298}^0 = \tilde{=} 45,09$

Este trabalho tem o objetivo de propor e caracterizar os passos elementares que levam a essas reações de decomposição global.
 (FAPESP, CNPq, CENAPAD-SP)

Raimundo. D. P. Ferreira (PG)¹- dirceu@ufpa.br, Ricardo M. Miranda (PG)¹, Cleydson B. R. dos Santos (IC)¹, José C. Pinheiro (PQ)¹, Oswaldo Treu Filho (PQ)², Rogério T. Kondo (PQ)³,

Fábio W. Watanabe (PQ)², Sandra R. Ananias (PQ)², Antônio E. Mauro (PQ)².

¹Laboratório de Química Teórica e Computacional, Departamento de Química, Universidade Federal do Pará, CP 101101, 66085-110 Belém, PA, Amazônia, Brasil.

²Instituto de Química, UNESP, CP 335, 14800-900 Araraquara, SP, Brasil

³Seção de Suporte, Centro de Informática de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970 São Carlos, SP, Brasil

PALAVRAS CHAVES: espectro IV, B3LYP, [PdCl₂(tmen)]

Recentemente tem havido grande interesse na química supramolecular envolvendo metais de transição, uma vez que a auto organização de moléculas através da formação de ligações coordenadas tem se tornado uma ferramenta poderosa na construção de anéis, polímeros, redes, reações envolvendo transferência de elétrons e novos materiais com propriedades óticas, magnéticas e catalíticas. Neste trabalho, o espectro IV do composto [PdCl₂(tmen)] (Figura 1), onde **tmen** representa o tetrametilètilenodiamina, é estudado através da Teoria do Funcional Densidade (B3LYP). Inicialmente, o Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (CGHF) é usado na construção dos conjuntos de bases 6s, 9s5p, 27s17p e 28s19p14d para os átomos de H (²S), C (³P), N (⁴S), Cl

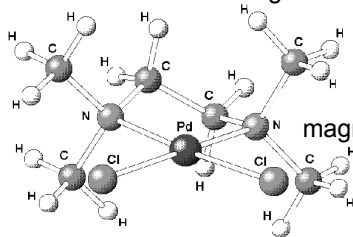


Figura 1. Geometria do composto [PdCl₂(tmen)]

(²P) e Pd (¹S), respectivamente. Estas bases foram contraídas para 4s, 5s4p, 12s7p e 12s8p6d pelo esquema segmentado de Dunning. Para Pd o conjunto contraído 12s8p6d é enriquecido com funções de polarização (f) e difusas (s, p e d) e usado em combinação com as demais bases contraídas no cálculo do IV de [PdCl₂(tmen)]. A comparação entre os valores das frequências teóricas e experimentais obtidas em nosso laboratório (Tabela 1), mostra uma concordância muito boa. A baixa simetria do composto [PdCl₂(tmen)] produz dificuldades no entendimento do espectro IV. Alguns modos vibracionais são de fato combinações de duas ou mais vibrações distintas.

Tabela 1. Frequências teóricas e experimentais (cm⁻¹) para [PdCl₂(tmen)]

Teórica	Experimentais	Modo vibracional	Discrepân. (%)
3039	3019	vib. Assimét. CH ₃	+0,66
2971	2998	vib. Assimét. CH ₃ CH ₂	-0,90
2875	2913	vib. Assimét. CH ₃ CH ₂	+0,87
1467	1468	deformação(tesoura) CH ₂	-0,06
1415	1395	deformação fora do plano CH ₃ CH ₂	+1,41
1070	1051	vib. Assimét. CN	+1,77
767	774	vib. Assimét. CN	-0,90
323	326	vib. Assimét. Pd-Cl + deformação CH ₃ -N-CH ₃	-0,93

(CAPES/CNPq/FAPESP)

ESTUDO TEÓRICO DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DO ÁCIDO 3,5-PYRAZOLEDICARBOXÍLICO

João E. V. Ferreira¹(PG), Oswaldo Treu-Filho²(PQ), José C. Pinheiro¹(PQ), Antônio F. de Figueiredo¹(PG), Rogério T. Kondo³(PQ), Rodrigo A. de Souza²(PQ), Anderson M. Santana²(PQ), Antônio E. Mauro²(PQ) E-mail: joaeliasferreira@bol.com.br

¹Laboratório de Química Teórica e Computacional, Departamento de Química, Universidade Federal do Pará, CP 101101, 66085-110, Belém, PA, Amazônia, Brasil

²Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, CP 335, 14800-900, Araraquara, SP, Brasil

³Seção de Suporte, Centro de Informática de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil

PALAVRAS CHAVES: espectro infravermelho, ácido 3,5-pirazoledicarboxílico, B3LYP

O espectro infravermelho do ácido 3,5-pirazoledicarboxílico (H₃Dcp) (Figura 1) é estudado com a ajuda de métodos teóricos e experimentais. Para uma representação apropriada para o ambiente molecular, conjuntos de base Gaussianas para os átomos constituintes do composto são construídos e contraídos (15s/5s e 20s12p/6s5p). A qualidade dos conjuntos de base contraídas em cálculos moleculares foi avaliada através do estudo das energias total e orbitais (HOMO e HOMO-1) do H₃Dcp. Estes cálculos foram realizados no nível Hartree-Fock-Roothaan (HFR) e comparados com valores obtidos de conjuntos de base padrão da literatura. Finalmente, os conjuntos de base contraídos (5s e 6s5p) foram suplementados com funções de polarização e usados para o estudo teórico, no nível B3LYP, da molécula H₃Dcp, cujo espectro infravermelho foi obtido em nosso laboratório. Os resultados teóricos, quando comparados com os dados experimentais, indicam uma descrição muito boa do espectro IV da molécula estudada e que a estratégia de representação apropriada do ambiente molecular pelos conjuntos de base é uma alternativa eficaz para investigar propriedades teóricas vibracionais da molécula H₃Dcp.

(CNPq/FAPESP)

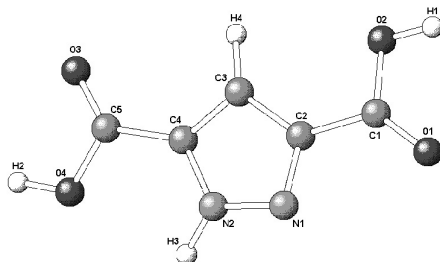


Figura 1. Geometria do H₃Dcp.

063

ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA DIFENIL-4-AMINA SULFONATO DE SÓDIO: UM DOPANTE DE FILMES CONDUTORES

José M. Pires^{1*}(PQ), Francisco E. Jorge¹(PQ), Luiz C. Machado²(PQ) e Antonio A.L. Marins² (PG)

1) Departamento de Física, Universidade Federal Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514, Campus Goiabeiras, 29075-910 Vitória – ES.

2) Departamento de Química, Universidade Federal Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514, Campus Goiabeiras, 29075-910 Vitória – ES.

*e-mail: uufes@terra.com.br

Palavras-Chaves: Polímeros, modelagem molecular, dopantes

Neste trabalho realiza-se a análise conformacional da difenil-4-amina sulfonato de sódio (DASNa) no vácuo e posteriormente, usando-se os solventes água e dimetilsulfóxido. A molécula de DASNa é usada como dopante em uma cadeia de polianilina. Verifica-se que a DASNa, torna-se mais plana, a medida que se passa do vácuo, para a água e posteriormente para o dimetilsulfóxido. Mostra-se que a condutividade da polianilina é favorecida pela co-planaridade do dopante. Analisamos algumas propriedades, tais como: distâncias de ligação, frequências de vibração (comparando-se com os dados experimentais) e cargas efetivas. Investigamos a diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO e a correlacionamos com a condutividade da cadeia polimérica na presença do dopante de DASNa.

CALCULATIONS OF SOME MOLECULAR PROPERTIES USING GAUSSIAN BASIS SETS GENERATED FROM IMPROVED GENERATOR COORDINATE HF METHOD.

José M. Pires¹(PQ), Francisco E. Jorge^{1*}(PQ)

1) Departamento de Física, Universidade Federal Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari 514, Campus Goiabeiras, 29075-910 Vitória – ES.

2) Departamento de Química, Universidade Federal Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari 514, Campus Goiabeiras, 29075-910 Vitória – ES.

*e-mail: jorge@cce.ufes.br

Palavras-Chaves: IGCHF, CGBSs, MP

Generator coordinate Hartree-Fock (GCHF) method has been used to generate accurate wave functions for atomic and molecular calculations [1]. Jorge and de Castro presented the improved GCHF (IGCHF) method and applied that to generate GBSs for first- [2] and second-row [3] atomic systems. These basis sets were contracted and enriched with polarizations functions and, then, used to calculate various properties of diatomic molecules containing first- [4] and second-row atoms [5]. In this work, contracted General Basis Sets (CGBSs) plus polarization functions for H, C, N, O, Si, P, and S were generated and, then, at the HF level, total energies were calculated, whereas at the HF and MP2 (Møller-Plesset second order perturbation theory) geometrical parameters, harmonic vibrational frequencies and electric dipole moments were also calculated and compared with those obtained with the 6-311G** basis sets.

We choose the following molecules: H₂, LiH, BeH, BeH₂, BH, BH₃, HF, NaH, HCl, Li₂, LiOH, LiF, LiCl, HOF, MgO, HOCl, NaF, ClF, and NaCl to calculate the ground state total HF energies and, at the HF and MP2 levels, geometrical parameters, harmonic vibrational frequencies, and electric dipole moments.

CONCLUSIONS:

For all molecules studied, our First and Second-Row Hartree-Fock General Basis Sets (FSRHGBSs) give better HF total energies than the corresponding ones obtained with the 6-311G** basis sets.

In summary, from the results obtained by Pinheiro *et al.* [4,5] and in this work, one concludes that from the IGCHF method appropriate basis sets to calculate physical and chemical properties (mainly at the MP2 level) of small and medium molecules can be generated.

(We acknowledge the financial support of CNPq and CAPES (Research Brazilian Agencies). We employed computational facilities at Universidade Federal do Espírito Santo and Universidade Estadual Paulista (IQ Araraquara).)

References

- [1] J.R. Mohallem, R.M. Dreizler, and M.Trsic, *Int J Quantum Chem Symp* 20, 45
- [2] F.E. Jorge and E.V.R. de Castro, *Chem Phys Lett* 302, 454 (1999).
- [3] E.V.R. de Castro, F.E. Jorge, and J.C. Pinheiro, *Chem Phys* 243, 1 (1999).
- [4] J.C. Pinheiro, F.E. Jorge, and E.V.R. de Castro, *Int J Quantum Chem* 78, 15 (2000).
- [5] J.C. Pinheiro, F.E. Jorge, and E.V.R. de Castro, *J. Mol. Structure (Theochem)* 491, 81 (1999).

UTILIZAÇÃO DE TEORIA DE PERTURBAÇÃO TERMODINÂMICA PARA ESTUDAR PROCESSOS DE DISSOCIAÇÃO DE AGLOMERADOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

Tatiane F. Moraes¹ (IC), Kaline Coutinho², kaline@if.usp.br (PQ) e Sylvio Canuto² (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-CHAVES: cálculos quânticos, simulação computacional, perturbação termodinâmica

As moléculas de ácido acético e acetamida ($\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{CONH}_2$) interagem através de ligações de hidrogênio formando um aglomerado e desempenham importante papel em algumas reações biológicas. Sendo assim, estudamos a solvatação diferencial dessas moléculas e a energia livre de dissociação desse aglomerado em meio aquoso. Inicialmente, estudamos as moléculas isoladas e suas possíveis interações com uma molécula de água através de cálculos quânticos. Em seguida, estudamos as moléculas isoladas e o aglomerado em solução aquosa através de simulações computacionais. Utilizando a Teoria de Perturbação Termodinâmica calculamos a solvatação diferencial dessas moléculas e a energia livre de dissociação do aglomerado em meio aquoso. Como principais conclusões obtivemos que: o aglomerado em meio aquoso se dissocia, em média cada uma das moléculas faz cerca de 3 ligações de hidrogênio com águas, e o aglomerado se dissocia devido a um ganho energético de cerca de 8kcal/mol.

ACROLEIN IN WATER: THE CONTRIBUTION OF HYDROGEN BOND AND SOLVATION SHELLS TO THE $n-\pi^*$ SHIFT

Herbert C. Georg(PG) hcgeorg@if.usp.br, Kaline Coutinho(PQ) and Sylvio Canuto(PQ).

Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

KEYWORDS: solvatochromism, sequential MC/QM, hydrogen bonding.

The sequential Monte Carlo/Quantum Mechanics (S-MC/QM) methodology, using time-dependent density-functional theory (TD-DFT), is used to study the solvatochromic shift of the $n-\pi^*$ transition of *trans*-acrolein in aqueous solution. Special attention is paid to the hydrogen bond, in particular the distinction between geometry-optimized and the statistical distribution emerging from the solution environment at room temperature and pressure. Using configurations obtained from the isothermal-isobaric Metropolis MC simulation, TD-DFT calculations, within the B3LYP functional, are performed for the absorption spectrum of acrolein in water.

In average, acrolein makes one hydrogen bond with water and this hydrogen bond is responsible for 30% of the total solvatochromic shift corresponding to 0.06 eV. This is considerably less than the shift obtained for the geometry-optimized configurations of the acrolein-water complex which is 0.16 - 0.18 eV.

One hundred MC statistically relevant configurations, with less than 10% of statistical correlation, are chosen after analysis of the auto-correlation function of the energy. These configurations are used in subsequent QM calculations. All-electron TD-DFT B3LYP calculations of the absorption transition including acrolein and all explicit solvent molecules within the first hydration shell, 26 water molecules, give a solvatochromic shift of 0.18 ± 0.11 eV.

Using simple point charges to represent the solvent, the solvatochromic shifts are calculated for the first, second and third solvation shells. The results converge for the third shell, with a total of 290 water molecules, and the calculated shift is 0.20 ± 0.10 eV. The calculated results are in very good agreement with the experimentally inferred result of 0.20 ± 0.05 eV for the shift in the absorption transition maximum [1-5]. Finally, it is demonstrated that all average results are statistically converged.

(Financial support: CNPq and FAPESP)

References:

- [1] A. Lüthy, Z. Physik. Chemie **107**, 284 (1923).
- [2] F. E. Blacet, W. G. Young and J. G. Roof, J. Am. Chem. Soc. **59**, 608 (1937).
- [3] K. Inuzuka, Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 678 (1960).
- [4] A. M. Buswell, E. C. Dunlop, W. H. Rodebush and J. B. Swartz, J. Am. Chem. Soc. **62**, 325 (1940).
- [5] G. Mackinney and O. Temmer, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3586 (1948).

GAUSSIAN BASIS SETS FOR LOW-LYING EXCITED STATES OF SOME POSITIVE AND NEGATIVE IONS

Paulo J. P. de Oliveira (PG), Francisco E. Jorge (PQ)

Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo
E-mail: paulojose@gmail.com

PALAVRAS-CHAVES: Improved generator coordinate Hartree-Fock method, Gaussian basis sets, total energies

An alternative approximation to the Roothaan-Hartree-Fock method is the generator coordinate Hartree-Fock method (GCHF) [1], where the radial orbitals are chosen as integral transform. In the last nineteen years, this method has been applied to generated basis sets of Gaussian- and Slater- type functions (see e. x. Refs. [2,3]).

In 1999, Jorge and de Castro [4] presented the improved GCHF (IGCHF) method, which has been used with success in the generation of triple-optimized Gaussian basis sets (TOGBSs) for various atomic and molecular systems [5-7].

In this work, the IGCHF [4] was applied to generate TOGBSs for low-lying excited states of some mono-positive and -negative ions from B ($Z=5$) to Tc ($Z=43$). The total HF energies were evaluated and compared with the corresponding ones obtained with other basis sets reported in the literature [2,3,8]. It is the first time that the performance of the IGCHF method is tested in studies of ion excited state electronic structures.

For all low-lying excited states of the positive and negative ions studied here, the total HF energies calculated in this work are always lower than those obtained with the universal GBSs (UGBSs) [2,3] of similar size and, in general, more stable than those computed with smaller fully-optimized basis sets of Slater-type functions constructed by Clementi and Roetti [8]. The energy differences among TOGBSs and the UGBS [3] results are between 0.0000137 and 0.013757 hartree. The largest differences obtained with these two approaches for the cations and the anions are 0.013757 (for Na^+) and 0.012239 hartree (for Nr^-), respectively.

The success of the TOGBSs generated with the IGCHF method [4] comes from the use of three arithmetic sequences to optimize independently the small, intermediate, and large exponents.

For all ions studied, the low-lying excited state total HF energies evaluated with the TOGBSs are always better than the corresponding ones calculated with the UGBSs [2,3], and we believe that these results are the best so far reported in the literature using Gaussian-type functions.

1. Mohallem J. R., Dreizler R. M., Trsic M., *Int J Quantum Chem Symp* 20 (1986) 45.
2. Da Silva A. B. F., Trsic M., *Can J Chem* 74 (1996) 1526.
3. Jorge F. E., Barros C. L., *Comp Chem* 26 (2202) 387.
4. Jorge F. E., de Castro E. V. R., *Chem Phys Lett* 302 (1999) 454.
5. De Castro E. V. R., Jorge F. E., Pinheiro J. C., *Chem Phys* 243 (1999) 1.
6. Barreto M. T., Canal Neto A., Jorge F. E., *Can J Chem* 82 (2004) 1237.
7. Pinheiro J. C., Jorge F. E., de Castro E. V. R., *Int J Quantum Chem* 78 (2000) 15.
8. Clementi E., Roetti C., *At Data Nucl Data Tables* 14 (1974) 177.

(CNPq, CAPES)

André Luiz da Fonseca¹ (PG), Wagner F. Delfino Angelotti (PG), Rogério Custodio (PQ),
* alf@iqm.unicamp.br.

Instituto de Química, UNICAMP, Barão Geraldo, 13083-970 Campinas, São Paulo.

PALAVRAS-CHAVES: Monte Carlo Quântico; teoria matriz de densidade; teorema de Koopmans.

INTRODUÇÃO: O Monte Carlo Quântico (MCQ) é um método estocástico de cálculo que possibilita a resolução da equação de Schrödinger. O MCQ pode ser feito por diferentes métodos. Os mais utilizados são: o Monte Carlo Variacional (MCV) e o Monte Carlo de Difusão (MCD). Segundo a literatura o método MCQ não representa corretamente estados excitados e apresenta uma deficiência matemática em sua formulação. Para calcular propriedades locais utiliza-se uma aproximação para o determinante de Slater; este é fatorado em duas sub-matrizes: uma contendo elétrons com spins α e outra com elétrons com spins β . Ao realizar este procedimento dois princípios da mecânica quântica são violados: a indistinguibilidade eletrônica e a anti-simetria da função de onda. Mesmo assim este tratamento matemático, denominado função de onda fatorada com separação de spins (FOF), é realizado, pois torna possível a realização de cálculos para o estado fundamental apresenta resultados próximos aos valores exatos.

Uma alternativa matemática formalmente correta para tratar o determinante de Slater que elimina tais deficiências do método MCQ é o conceito de matriz de densidade. A matriz densidade, além de eliminar as restrições de anti-simetria da função de onda e indistinguibilidade eletrônica, permite utilizar qualquer tipo de função de onda eletrônica nestas simulações.

Nosso objetivo neste trabalho é testar a teoria de matriz densidade associada ao método Monte Carlo Quântico em estados ionizados. Para isto, consideramos o nível mais elementar de modelo de ionização que corresponde ao teorema de Koopmans. Apresentaremos neste trabalho aplicações do método MCQ tradicional e utilizando a teoria de matriz densidade para determinar a energia de átomos e/ou moléculas, retirando-se um elétron da estrutura eletrônica e mantendo os “orbitais congelados” para a determinação da energia do cátion. A diferença entre estas duas energias é aproximadamente igual ao negativo da energia do orbital de onde foi retirado o elétron. Segundo a literatura o teorema de Koopmans funciona muito bem para os orbitais mais externo da estrutura, mas falha para os orbitais mais internos.

METODOLOGIA: Foram realizados cálculos através dos métodos MCV e MCD com tratamentos matemático FOF e baseado na matriz densidade obtida a partir de determinantes de Slater provenientes de cálculos Hartree-Fock (MD). Estes cálculos da energia denominados por MCV-FOF, MCV-MD, MCD-FOF e MCD-MD foram aplicados em átomos e cátions do segundo período da tabela periódica e em moléculas diatômicas, como LiH e Li₂, através de um programa elaborado por nosso grupo de pesquisas.

RESULTADOS: O MCV reproduziu o teorema de Koopmans para os casos estudados utilizando FOF e MD com resultados muito próximos. O MCD corrigiu parcialmente o teorema de Koopmans para alguns casos.

Tabela 1: valores para a molécula de LiH, utilizando o método MCD.

Elétron Retirado	A-2s	β -2s	α -1s	β -1s
Energia MCD-FOF (eV)	8,04	7,99	23,91	58,27
Energia MCD-MD (eV)	7,99	7,99	64,48	64,48
Energia Experimental (eV)	7,77	7,77		

Os valores encontrados para FOF e MD estão próximos com exceção de algumas configurações onde o cálculo MCD-FOF falhou, enquanto o cálculo MCD-MD ocorreu normalmente. Os cálculos MD apresentaram melhores resultados para sistema com configurações iguais, do que os cálculos FOF.

CONCLUSÃO: O teorema de Koopmans foi reproduzido para os casos estudados utilizando o MCV. Os cálculos com MCD-MD introduziram relaxação e produziram excelentes resultados para todos os casos estudados indicando uma alternativa extremamente simples para o cálculo de potenciais de caroço. O inconveniente apresentado até o momento pelos cálculos com MD esta no maior tempo de cpu utilizado. (FAPESP e CNPq)

Clemilson C. dos Santos¹ (PG) – ccsantos@ufpa.br, José C. Pinheiro^{1*} (PQ), Jardel P. Barbosa¹ (PG), Marcos A. B. dos Santos¹ (PG), Fábio A. M. Lira¹ (PG), Antonio F. de Figueiredo¹ (PG), Edson B. da Costa¹ (PG), Oswaldo Treu Filho² (PQ), Rogerio T. Kondo³ (PQ)

¹Laboratório de Química Teórica e Computacional, Departamento de Química, Universidade Federal do Pará, CP 101101, 66085-110 Belém, PA, Amazônia, Brasil.

²Instituto de Química, UNESP, CP 335, Araraquara, SP, Brasil

³Secção de Suporte, Centro de Informática de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970 São Carlos, SP, Brasil

PALAVRAS-CHAVES: pizoélectricidade, método CGHF, LaFeO_3 ,

Em artigo prévio nós reportamos o efeito pizoétrico no titanato de bário (BaTiO_3) [J. Mol. Struct. (Theochem) 671 (2004) 71]. Neste trabalho aplicamos a teoria Hartree-Fock (HF) para investigar a pizoélectricidade em LaFeO_3 (Figura 1). Inicialmente, o método da Coordenada Geradora HF (CGHF) foi usada para construir conjuntos de bases Gaussianas 22s14p, 30s19p13d e 32s24p17d para os átomos O (³P), Fe (⁵D) La (²D). Esses conjuntos de bases foram contraídos para [7s6p], [13s8p6d] e [18s13p7d], respectivamente. A qualidade dos conjuntos de bases contraídos em cálculos poliatômicos foi avaliada através do estudo da energia total e das energias orbitais (HOMO e HOMO-1) de ²FeO¹⁺ e ¹LaO¹⁺. Finalmente, os conjuntos de base contraídos foram suplementados com funções de polarização e difusas e usados para investigar a pizoélectricidade em LaFeO_3 . As propriedades calculadas foram momento de dipolo, energia total e cargas atômicas e a análise dessas propriedades mostrou que ligações covalentes constituem a estrutura eletrônica do fragmento $[\text{LaFeO}_3]_2$. Portanto, é razoável supor que LaFeO_3 não apresenta propriedades pizoétricas.
(CNPq, FAPESP)

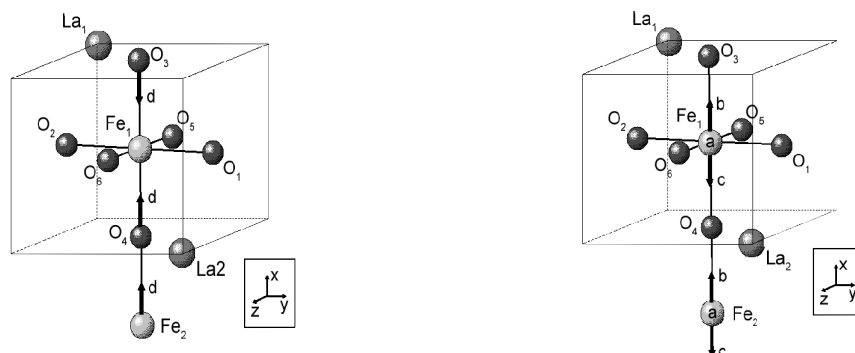


Figura 1. Fragmento estudado $[\text{LaFeO}_3]_2$

ALTERAÇÕES NA DENSIDADE ELETRÔNICA DE *CLUSTERS* PLANARES DE SILÍCIO COM A INTRODUÇÃO DE NITROGÊNIO

Alex Freitas Ramos¹(PG)*, Hermes Fernandes de Souza²(PQ), Rogério Custodio¹(PQ).
* lex@iqm.unicamp.br.

1 – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Barão Geraldo, 13083-970, Campinas-SP.

2 – Curso de Ciências Farmacêuticas, Universidade de Fortaleza, 60811.905, Fortaleza-CE.

Palavras-Chaves: clusters de silício, semicondutor, semiempírico.

INTRODUÇÃO

A introdução de impurezas ou dopagem em materiais semicondutores é um importante processo para a melhoria das propriedades desses materiais, principalmente as propriedades eletrônicas. O estudo das alterações na distribuição da densidade eletrônica, causadas pela introdução de dopantes, pode fornecer informações bastante relevantes, que contribuem para o entendimento dos efeitos causados por esse processo. Dessa forma, neste trabalho, avaliou-se as alterações nos orbitais HOMO e LUMO de um *cluster* de silício causadas pela introdução de um átomo de nitrogênio em sua estrutura.

METODOLOGIA

Construiu-se um sistema planar com 53 átomos de silício e 72 átomos de hidrogênio, como mostra a figura 1. A dopagem do sistema foi realizada através da

substituição do grupo Si-H, em destaque na figura 1 à esquerda, por um átomo de nitrogênio.

A geometria dos sistemas puro e dopado foi otimizada em nível AM1 com o programa Gaussian 2003 em microcomputadores com o sistema operacional Windows XP e a análise dos orbitais foi feita com o programa GaussView para Windows.

RESULTADOS

As geometrias otimizadas de ambos os sistemas apresentaram diferenças significativas, enquanto o sistema puro apresentou uma geometria planar, a geometria final do sistema dopado mostrou-se como um plano torcido, como pode ser observado nas figuras 2 e 3. Esse tipo de alteração de geometria já foi observado em cálculos de nanotubos de carbono alterados com nitrogênio realizados em nosso grupo de pesquisa. Nas figuras 2 e 3 também podem ser observados os orbitais HOMO e LUMO de ambos os sistemas.

Figura 1: Geometria inicial dos clusters puro, esquerda, e dopado, direita. O grupo marcado na figura à esquerda foi substituído por um átomo de nitrogênio.

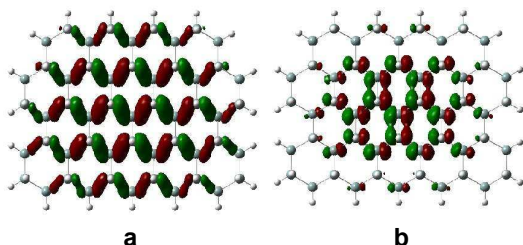
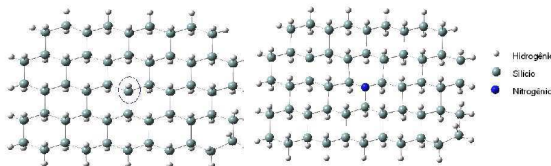


Figura 2: Orbitais HOMO (a) e LUMO (b) do sistema puro.

Nota-se, nas figuras acima, que os orbitais sofreram grandes alterações devida à introdução do dopante. Esse resultado confirma as observações de Souza H. F.⁽¹⁾ em seu estudo de *clusters* planares de silício com o método Hückel estendido. Com a energia desses orbitais obteve-se *gaps* de 7,3 e 7,2 eV, para os sistemas puro e dopado, respectivamente. No entanto, esses valores não são

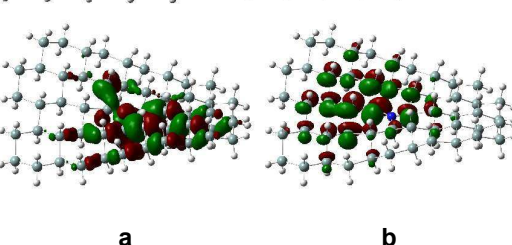


Figura 3: Orbitais HOMO (a) e LUMO (b) do sistema dopado.

compatíveis com dados experimentais.

CONCLUSÕES

A introdução de dopantes em *clusters* de silício altera a geometria e a distribuição da densidade eletrônica desses sistemas.

(1) Souza, H. F.; Tese de Doutorado; 2001.

MÉTODO PARA CÁLCULO DE PROPRIEDADES MOLECULARES UTILIZANDO PSEUDO-POTENCIAL BASEADO NO 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-Chaves: pseudo-potencial, método composto, ab initio.

INTRODUÇÃO

Os métodos compostos chamados de Gn surgiram como uma opção a cálculos computacionalmente dispendiosos⁽¹⁾. A versão atual dos métodos Gn é a G3 ou Gaussian-3, com seu resultado final podendo ser comparado a um cálculo QCISD⁽²⁾. Contudo, alguns sistemas podem requerer grandes recursos computacionais mesmo com a utilização do G3. Tendo em vista essa dificuldade, modificou-se o método Gaussian-3 com a inclusão de pseudo-potenciais objetivando uma diminuição nos custos computacionais, principalmente em sistemas que contêm átomos do 3º período da tabela periódica.

METODOLOGIA

Os cálculos seguem as mesmas etapas do método G3, com a substituição dos elétrons das camadas internas dos átomos

pelo pseudo-potencial CEP e, para os elétrons da camada de valência, utilizando-se os mesmos coeficientes das bases utilizadas pelo método Gaussian-3. Além disso, foram feitas as mesmas correções realizadas pelo G3 para obtenção do resultado final. Nesse trabalho os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 2003 para Windows em microcomputadores com o sistema operacional Windows XP.

RESULTADOS

Com a energia obtida nos cálculos obteve-se os potenciais de ionização e as afinidades eletrônicas dos átomos e moléculas apresentados nas tabelas 1 e 2, respectivamente. Essas tabelas mostram, para essas propriedades, o desvio entre o valor experimental e o obtido nesse trabalho (ΔCEP) e o valor experimental e o obtido com o método G3 (ΔG3)⁽²⁾.

Tabela 1: Diferença entre o valor experimental do potencial de ionização e os valores obtidos nesse trabalho e no método G3, em Kcal/mol.

Sistema	ΔCEP	$\Delta\text{G3}^{(2)}$	Sistema	ΔCEP	$\Delta\text{G3}^{(2)}$	Sistema	ΔCEP	$\Delta\text{G3}^{(2)}$
Mg	-1,3	-3,2	Al	0,6	0,6	Si	0,6	0,5
P	0,6	0,6	S	3,1	2,1	Cl	2,8	1,8
PH ₃	0,9	-0,3	CH ₂ S	1,1	0,4	CH ₃ SH	-0,1	-0,4
COS	1,0	-0,2	S ₂	-0,1	-0,5	CS ₂	-1,8	-0,6
CH ₃ Cl	-1,9	-1,7	FCI	-0,9	-0,1	Cl ₂	0,0	-0,6

Tabela 2: Diferença entre o valor experimental da afinidade eletrônica e os valores obtidos nesse trabalho e no método G3, em Kcal/mol.

Sistema	ΔCEP	$\Delta\text{G3}^{(2)}$	Sistema	ΔCEP	$\Delta\text{G3}^{(2)}$	Sistema	ΔCEP	$\Delta\text{G3}^{(2)}$
Na	-4,1	-3,6	Al	1,1	1,2	Si	-0,1	0,2
P	1,4	0,8	S	1,0	0,3	Cl	0,8	0,1
CH ₂ S	-0,1	0,0	SO ₂	-0,9	-1,7	Cl ₂	-2,7	-1,7

CONCLUSÃO

O método apresentado produz resultados precisos, compatíveis com os produzidos pelo método G3, com significativa redução dos custos computacionais.

REFERÊNCIAS

- (1) Foresman J. B.; Frisch, A.E.; *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*; 2ª edição; Gaussian, Inc; **1996**; 150-154.
- (2) Curtiss, L. A.; et al; *J. Chem. Phys.*; 109 (18); **1998**; 7764-7776.

Klaus R. Cavalcante (PG)*, Marcelo Zaldini Hernandez (PQ)

LQTM, Depto. Ciências Farmacêuticas, UFPE, 50740-521, Recife-PE, Brasil.

krc@cin.ufpe.br

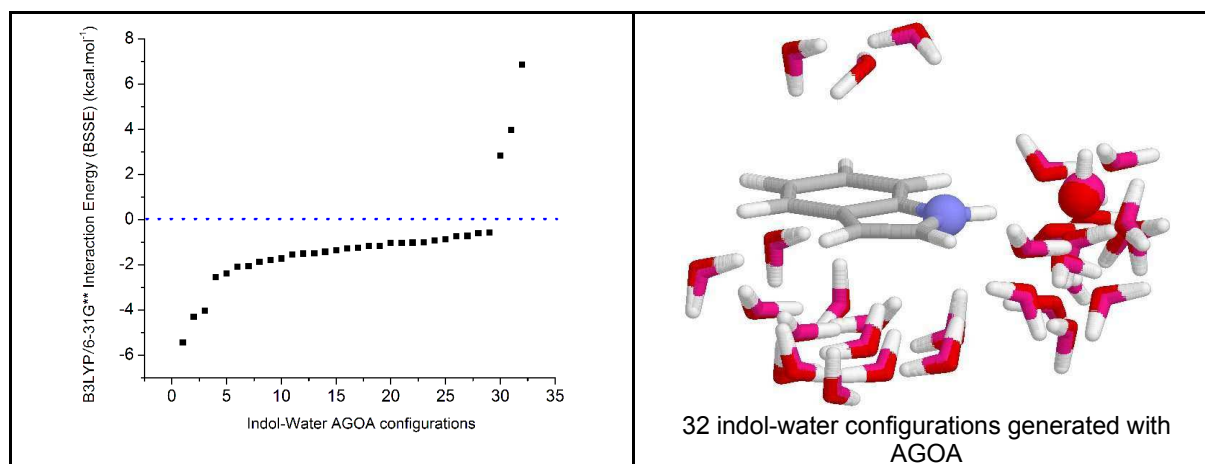
Keywords: AGOA, Hydration Clusters, Software.

In the context of molecular modeling and theoretical previsions, the effects caused by the solvent presence are receiving increasing attention in several areas, since thermodynamics and chemical reactions, until emission and absorption spectroscopy and quantitative structure-activity relationship (QSAR) studies. The continuous model treats the solvent as a dielectric medium without structure where the substrate is placed in its interior. However, this model is not able to represent specific solute-solvent interactions, in particular, hydrogen bonds (*H.B.*). On the other hand, the discrete models consider the solvent as individual discrete molecules, what improves the description of such interactions. This models, unfortunately, normally present an expensive computational demanding and are very dependent of the solvent molecules initial positions. The AGOA methodology [1] used in this work is a viable alternative for the discrete model to generate solvation clusters, particularly, hydration clusters. The main concern of this work is the development of a software to automate this methodology and make possible to investigate the solvent effects (water) in polar molecular systems, with biological or pharmacological potential, for example. In this third version, the AGOA program became more stable, accurate and easy to use, through its user interface. The table below, shows the main differences between the AGOA versions.

Characteristics	V1.	V2.	V3.0
Programming language	F77	F77	C/C++
Analyzed points for numeric gradi-	6	26	26
Solvent Accessibility Surface Area	N	S	S
Solvent cutoff (O...O distance)	N	S	S
Geometries in cartesian coordina-	N	S	S
Integrated structures visualization	N	N	S
Modeling and software design	N	N	S
Graphical user interface (GUI)	N	N	S

Results obtained for the indol (tryptophan) molecule showed a great majority of stable interaction energies (B3LYP/6-31G**, BSSE corrected) in 32 indol-water configurations generated with AGOA v3.0. The value of the closest N...O *H.B.* occurs in 3.0 Å, in good agreement with 2.9 Å, found by Mass-analyzed threshold ionization spectroscopy [2]. It was used a 3D grid with ~20Å length and a 1.4 Å value for solvent cutoff (O...O distance). One can also

observe the *H.B.* with the π -electrons above and below the molecular plane. Preliminary results obtained with AGOA v3.0 suggest that it can be very useful to generate initial boxes for liquid computer simulations (MC, MD), allowing users to start from a near-equilibrium configuration, representing in some cases, a huge economy in computational demand.



[1] Hernandez, M. Z.; Longo, R. L.; Silva, J. B. P. da., J. Braz. Chem. Soc., **2002**, 13, 1, 36.

[2] Helm, R. M.; Clara, M.; Grebner, T. L.; Neusser, H. J.; J. Phys. Chem. A, **1998**, 102, 3268. (CNPq, FACEPE)

Luiz Antônio S. Costa^{1,2,3,4}, *Trevor W. Hambley*⁵, *Willian R. Rocha*⁴,
*Wagner B. de Almeida*², *Hélio F. dos Santos*¹
 lrcosta@netuno.qui.ufmg.br

¹NEQC, Dep. de Química, UFJF, Juiz de Fora-MG, 36036-330, Brazil

²LQC-MM, Dep. de Química, UFMG, Belo Horizonte-MG, 31270-901, Brazil

³Escola Preparatória de Cadetes do Ar, Barbacena-MG, 36200-000, Brazil

⁴Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife-PE, 50960-910, Brazil

⁵School of Chemistry, The University of Sydney, NSW 2006, Sydney, Australia

KEYWORDS: cisplatin interactions, hybrid methods, ONIOM

Since Rosenberg's discover of cisplatin antitumoral activity, little has been reported for cisplatin analogues using high level *ab initio* methods, especially in combination with hybrid methods (QM/MM). Quite recently our group has reported interesting results for the kinetics analysis of the aquation reactions of the *o*-(benzene-1,2-diamine)platinum(II), where the ligand is also know as phenylenediamine (phdPt) [1], as well as the interactions of cisplatin with guanine using *ab initio* calculations in gas phase and solution [2].

In the present work the hybrid ONIOM approach was used to investigate the interaction of *o*-(benzene-1,2-diamine)platinum(II) complex substituted by H, Cl, CH₃, CN, CF₃, OH, COOH, OCH₃, NH₂ and NO₂ groups with the guanine DNA base (G). Two layers were considered in the ONIOM calculation with HF/LanI2dz being used for the higher level and UFF for the lower level. The optimized geometry for the parent compound (R=H) is depicted in Figure 1 where a symmetric geometry can be seen with the guanine bases perpendicular to the plane defined by the phdPt moiety. The oxygen atoms of the guanine were found on opposite sides of the plane, with the Pt...O distance equal to 3.046Å. For this analogue the Pt-N(G) bond length was 1.990Å and Pt-N(diamine) = 2.189Å. The bond angles ∠N(G1)-Pt-N(G2) and the ∠N1-Pt-N2 variations among the substituted compounds are in the range of ~93° and ~82°, respectively. This data combined with other structural results suggest a good agreement with the X-ray data for [Pt(NH₃)₂d(pGpG)] [3]¹.

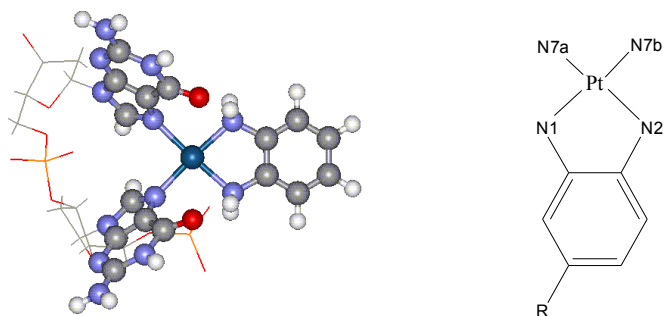


Figure 1. ONIOM/HF/LanI2dz:UFF optimized geometry of the phdPt-GpG.

It was shown the structural parameters for all substituents groups are quite similar. However, the absolute energies are different enough to be applied in a free energy relationship involving the equilibrium constant for the complex formation, and Hammett electronic parameters (σ). This may provide an interesting conclusion related with the mutagenic potential as show for this same class of molecules [1].

[1] Costa, L.A.S.; Rocha, W.R.; De Almeida, W.B.; Dos Santos, H.F. *J. Inorg. Biochem.* 99, 575, **2005**.

[2] Costa, L.A.S.; Hambley, T.W.; Rocha, W.R.; De Almeida, W.B.; Dos Santos, H.F. *submitted 2005*.

[3] Takahara, P. M.; Frederick, C. A.; Lippard, S. J. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, (49), 12309-12321.

THE ONIOM HYBRID APPROACH APPLIED TO THE STUDY OF THE Pt-DNA ADDUCT INTERACTIONS

Luiz Antônio S. Costa (PG)^{1,2,3,4}, Trevor W. Hambley (PQ)⁵, Willian R. Rocha (PQ)⁴,
Wagner B. de Almeida (PQ)², Hélio F. dos Santos (PQ)¹
lrcosta@netuno.qui.ufmg.br

¹NEQC, Departamento de Química, ICE, UFJF, Juiz de Fora-MG, 36036-330, Brazil

²LQC-MM, Departamento de Química, ICEX, UFMG, Belo Horizonte-MG, 31270-901, Brazil

³EPCAR, Escola Preparatória de Cadetes do Ar, Barbacena-MG, 36200-000, Brazil

⁴Departamento de Química Fundamental, CCEN, UFPE, Recife-PE, 50960-910, Brazil

⁵School of Chemistry, The University of Sydney, NSW 2006, Sydney, Australia

KEYWORDS: cisplatin interactions, hybrid methods, ONIOM

The Rosenberg's discover of cisplatin anti-tumoral activity has raised the researches of new compounds within bioinorganic chemistry to a higher level. The main target of the cisplatin and its analogues is the DNA, but other macromolecules as proteins, has also been reported as targets. The use of hybrid methods (QM/MM) seems to be necessary for a complete analysis of the Pt-DNA interactions considering the DNA structure with a minimum of 8 base pairs (8-mer). The ONIOM approach [1], which describes the chemical system in layers with different levels of theory, was used by our group before [2] and indicates directions for use as a powerful tool to run calculations with the accuracy provided by QM methods spending less time of CPU.

This work may be viewed as a new insight on the way to analyze the Pt-DNA adduct. The ONIOM method was used in this work specially for 12-mer systems. The cisplatin moiety and the two base pairs Pt-bonded were included into the high level of theory (HF/LanI2dz) and the rest of the helix was investigated by UFF and AMBER force fields.

The UFF force field was not able to generate a reasonable structure due to the presence of the hydrogen bonds between the two DNA strands. The differences on the C...G and T...A H-bonds are depicted in Table 1 for UFF results. Those data show a large variation which confirms the not so good DNA structure obtained by UFF. On the other hand, AMBER was developed to be used in biomolecular systems with a better description of the H-bonds. Figure 1 shows an excellent overall geometry especially towards the top. This is probably caused by the expansion of high layer (HL) indicating that the HL should be larger than previously inputted.

Base pairs		Distances (Å)
C...G	HNH...O6	1.63 – 3.27
	N...H	1.82 – 2.96
	O...HNH	1.64 – 3.69
T...A	H...N	2.88 – 3.59
	O...HNH	2.80 – 2.87

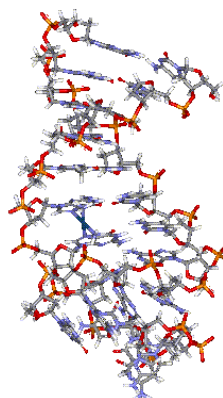


Figure 1. Pt-DNA 12-mer adduct (HF/LanI2dz:AMBER).

The employ of the ONIOM to study macromolecules like DNA is still in the beginning stage and indicate that the right choice of the layers and levels of theory are quite important to make this approach well applied. Our results suggest the ONIOM application for further calculations with cisplatin and other analogues coordinating to DNA.

1. Dapprich, S.; Komaromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J. *Journal of Molecular Structure-Theochem* **1999**, 462, 1-21.

2. Costa, L. A. S.; Hambley, T. W.; De Almeida, W. B.; Rocha, W. R.; Dos Santos, H. F. *to be finish*.

CAPES, CNPq, FINEP, FAPEMIG, USYD and ac3

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF THE VASCULAR ENDOTHELIAL GROWTH FACTOR (VEGF) AND STUDY OF THE INTERACTIONS WITH PEPTIDE INHIBITORS

Bruno Araújo Cautiero Horta¹ (PG) bruno@iq.ufrj.br, José Jair Vianna Cirino¹ (PQ), Ricardo Bicca de Alencastro¹ (PQ)

¹Laboratório de Modelagem Molecular, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFRJ, Ilha do Fundão, 21949-900, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

KEYWORDS: Angiogenesis, VEGF, Molecular Dynamics.

Vascular endothelial growth factor (VEGF) is a hormone that induces mitogenic activity in endothelial cells and promotes its organization. The importance of this process is related to the formation of blood and lymphatic vessels. Angiogenesis is the formation of new blood vessels starting from preexisting ones and normally occurs in fetal development and cicatrization. Angiogenesis is also related to diseases such as cancer and a large effort is being carried out to understand its role¹. Tumors cannot grow beyond a certain size (approximately 2 mm of diameter) as the existing vasculature becomes insufficient to supply the oxygen and nutrients demand. Some tumor cells become hypoxic and start producing VEGF that initializes the angiogenic cascade promoting tumor growth, invasion and metastasis. Consequently, VEGF is an important therapeutic target as its inhibition could freeze tumor development. The mechanism of action of VEGF passes through the interaction with two types of receptors, the KDR receptor that promotes mitogenesis and the Flk-1, which promotes tissue organization². Recently, structures of the VEGF and complexes with inhibitors were obtained from X-ray diffraction and NMR spectroscopy. Some important conclusions about the interactions with receptors and with inhibitors were published^{2,3}. In this work we concentrate on the dynamical behavior of the VEGF and its interaction with the peptide inhibitor V107. We simulated via molecular dynamics the VEGF dimer, the complex between VEGF dimer and the blocking peptide V107 (Figure 1). We also proposed and simulated a modified V107. The systems were carefully prepared and thermalized before the final simulation. Fairbrother *et al.* showed that the interactions between the VEGF dimer and the V107 blocking peptide was mainly hydrophobic, but suggested that a salt bridge could occur among residues VEGF-Glu103 and V107-Arg9³. We observed in the simulation that the side chain of V107-Arg9 does not interact with the VEGF-Glu103 but interacts instead with the intramolecular side chain of V107-Glu4 (Figure 2). Thus we decided to exchange this V107-Glu4 to an alanine on the way to liberate V107-Arg9 to interact with VEGF-Glu103. We observed that V107-Arg9 does not interact with VEGF-Glu103 even with the exchange of V107-Glu4 to alanine (Figure 3).

A possible explanation to this fact is that when we change the V107-Glu4 to alanine we hardly modify the intramolecular interactions of the peptide causing large conformational changes that alter the binding relative orientation of the molecules. These conformational changes can be observed by the RMSD (Figures 4 and 5). The modified peptide only reaches equilibrium after 3 ns of simulation while the original one is equilibrated before 1 ns.

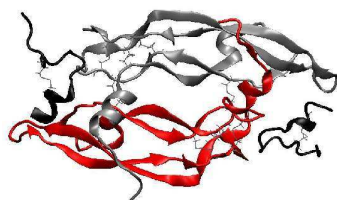


Figure 1

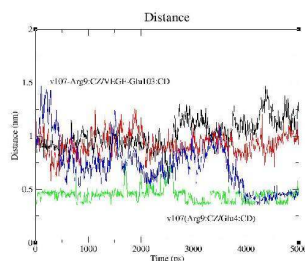


Figure 2

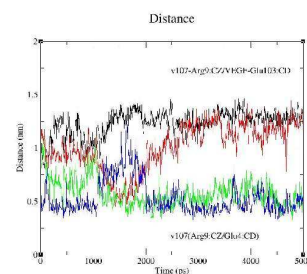


Figure 3

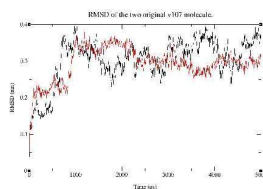


Figure 4

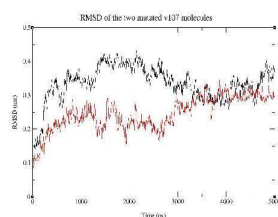


Figure 5

1-Cristofanilli, M.; *et al.* *Nat. Rev. Drug Discov.* **2002**, 1, 415.

2-Wiesmann, C.; *et al.* *Biochemistry*, **1998**, 37, 17765.

3-Fairbrother, J.; *et al.*, *J. Mol. Biol.* **2002**, 316, 769.

The UV Absorption and Emission Spectra of 2-Aminopurine Revised

Valdemir Ludwig¹(PQ, ludwig@if.usp.br), Antonio Carlos Borin²(PQ), Luis Serrano-Andrés³(PQ), and Sylvio Canuto¹(PQ)

¹*Instituto de Física, USP, CP 66318, 05315-970, São Paulo, SP.*

²*Instituto de Química, USP, Av. Prof. Lineu Prestes 748, 05508-900, São Paulo, S.P.*

³*Departamento de Química Física, Instituto de Ciencia Molecular, Universitat de València, Dr. Moliner 50, Burjassot, E-46100 Valencia, Spain.*

Key words: 2-Aminopurine, CASPT2, solvatochromism.

The fluorescence quantum yield is very low for DNA bases. It is most likely that the natural evolution has chosen compounds with a minimal luminescence and short excited state lifetime to diminish photoreactions in the living cells. In this context, structure and electronic properties of 2-Aminopurine (2-APN), isomer of adenine, makes it a convenient probe for studies of nucleic acid. 2-APN can pair with thymine as adenine does, without perturbations in the structure and electronic properties of the double-helical structure. Therefore not only information about the absorption spectra of 2-APN is relevant, but also a description of the most important electronic states related to the emission processes, either fluorescence or phosphorescence. In this work, the effects of aqueous environment on ground and lowest lying ($\pi \rightarrow \pi^*$) electronic state of 2-APN were studied using a combination of Monte Carlo and quantum mechanical calculations. The structure of the solvent (water molecules) was obtained by Monte Carlo simulation. Structures were sampled using statistical correlation interval obtained from the autocorrelation function of energy. Statistically uncorrelated conformations were used in quantum mechanical calculations of the dipole moment, absorption, and emission spectra with the aid of the CASSCF and CASPT2 methodologies. These calculations were performed with the MOLCAS-5.4 [1] program package, using the atomic natural orbitals (ANO-L) basis sets with the contraction schemes [4s3p2d] for carbon and nitrogen atoms and [2s1p] for the hydrogens. All simulations were performed with the DICE [2] Monte Carlo software.

Statistically converged values for the dipole moments of 2-APN in water show and an increase of approximately 90% in the dipole moments for both ground and first excited states. Converged absorption energy calculated for the first excited state in aqueous environment leads to 4.02 eV, in good agreement with the most recent experimental energy (4.07 eV) [3]. Our results predict a red shift of 0.14 eV in the fluorescence spectrum comparing both gas phase and the aqueous environment. The same result was obtained by Pal *et al.* [3], in experiments performed with 2-APN in dioxane and water. These results show that the combination of classical Monte Carlo simulation and *ab initio* quantum mechanical methods (CASSCF/CASPT2) leads to the essential aspects of electronic absorption and emission spectra of 2-APN. (FAPESP, CNPq, CAPES)

[1] K. Andersson *et al.*, Molcas version 5.4, K., Lund University, Sweden, 2003.

[2] K. Coutinho and S. Canuto, computer code DICE (version 2.8), A general Monte Carlo program for liquid simulation, University of São Paulo.

[3] S. K. Pal, *et al.*, Chemical Physics Letters 363, 57 (2002).

Elton Anderson Santos de Castro¹ *(PG) e João Batista Lopes Martins¹ (PQ)

Eltoncastro@unb.br

Laboratório de Química Computacional, Instituto de Química, UnB, caixa postal – 4478, Brasília-DF, 70904-970, Brasil.

Palavras-Chaves: *Metais, Caulinita, ab initio.*

Atividades industriais, aplicação de fertilizantes e deposição de resíduos levam a substanciais acréscimos de metais pesados nos solos. Por carregamento superficial ou percolação, estes metais podem contaminar águas superficiais ou subterrâneas¹. A biodisponibilidade dos metais nos solos é controlada por sua interação com as fases sólidas e aquosas do sistema. Os processos de sorção, troca iônica, precipitação ou dissolução, os quais são governados pela composição do solo, regulam a mobilidade e biodisponibilidade dos vários metais. A baixa mobilidade do metal gera o acúmulo deste no solo e na biota terrestre. Em contrapartida, a alta mobilidade constitui-se um problema sério para as águas subterrâneas e superficiais². Dentre os vários métodos de tratamento de contaminantes, como precipitação e troca iônica, a adsorção é um dos mais empregados para a remoção de metais pesados. Substâncias naturais (zeolitas e argilas) são bastante usadas como adsorventes. A argila caulim, cujo o principal constituinte é o argilomineral caulinita (**Figura 1**), é um dos minerais mais abundantes em solos e sedimentos. Resultados experimentais mostraram que este argilomineral pode ser usado para sorver metais pesados como Cd, Pb, Zn, Ni, Cu, etc.

Os objetivos deste trabalho foram verificar a energia de interação dos metais pesados com as superfícies hidroxiladas e dos oxigênios da caulinita através do método ONIOM2(RHF/3-21G** : UFF) e ONIOM2(B3LYP/3-21G** : UFF), bem como a distribuição de cargas e análise de orbitais moleculares destes complexos. Os cálculos foram feitos com o GAUSSIAN-2003. Os orbitais moleculares foram desenhados com o software MOLEKEL.

Agradecimentos: FINATEC, FUNPE-UnB, CNPq, CENAPAD-SP.

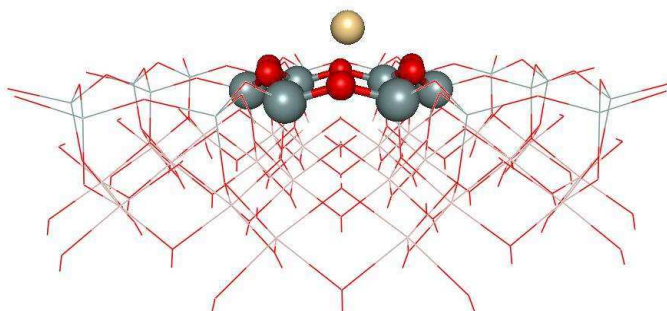


Figura 1. Estrutura da caulinita e íon Cádmio(II). Os átomos representados por esferas foram otimizados com os métodos B3LYP/3-21G** e RHF/3-21G**. Os átomos restantes foram tratados com o método UFF.

1 – Yavuz, O.; Altunkaynak, Y.; Güzel, F. Removal of Copper, Nickel, Cobalt and Manganese from Aqueous Solution by Kaolinite. *Water Research*, 2003, 37: 948-952.

2 – Miranda-Trevino, J. C. & Coles, C. A. Kaolinite Properties, Structure and Influence of Metal Retention on pH. *Applied Clay Science*, 2003, 23: 133-139.

QUANTUM MECHANICAL STUDY OF THE INCLUSION PROCESS OF ADAMANTANOL ISOMERS BY L-TRYPTOPHAN-MODIFIED- β -CYCLODEXTRIN

Clebio S. Nascimento Jr.^{1,2,†} (PG), Eduardo A. Castro³ (PQ), Doris A. J. Barbiric⁴ (PQ), Wagner B. De Almeida¹ (PQ) Hélio F. Dos Santos² (PQ)

*e-mail: clebio@netuno.qui.ufmg.br

¹LQC-MM: Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular, Depto. Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31.270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

²NEQC: Núcleo de Estudos em Química Computacional, Depto. Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36.036-900, Juiz de Fora, MG, Brasil

³INIFTA, Division Química Teórica, Universidad Nacional de La Plata, Suc. 4, C. C. 16, La Plata 1900, Argentina

⁴Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Av. Paseo Colón 850, Buenos Aires 1063, Argentina

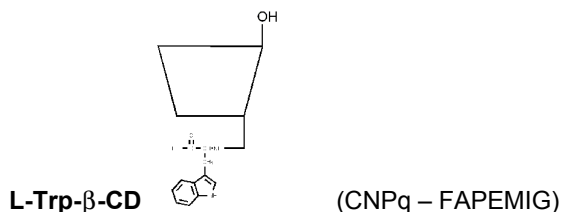
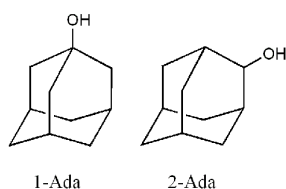
KEYWORDS: Adamantanol, Cyclodextrin, Molecular Recognition.

The supramolecular chemistry is certainly one of the most challenging and interesting area of the modern science. The systems and processes in this field account mainly for intermolecular interactions, responsible for the formation and stabilization of the supramolecular structures. In this context, the molecular recognition must play an important role in the interaction mechanism of chemical species. The natural cyclodextrins (CDs) are important representatives of supramolecular blocks, used in the construction of pseudorotaxanes and poly-pseudorotaxanes with interesting properties and applications.

Complexation of chemical molecules by CDs is governed by several intermolecular forces between host and receptor (guest), such as dipole-dipole, hydrophobic, electrostatic, van der Waals and hydrogen-bonding. In addition, the molecular recognition processes are usually accompanied by conformational changes or strain release of the CD molecule due to the release to the bulk solution of water molecules initially included in the cavity.

In the present work, we studied, the complexation processes of 1 and 2-adamantanol (see figure) with L-tryptophan- β -cyclodextrin (see figure) using *ab initio* Hartree-Fock and Density Functional Theory levels. Structural and energetic analyses of the macrocyclic host, the guests and the corresponding inclusion complexes in different arrangements have been performed. The geometries for the 1-adamantanol (1-Ada), 2-adamantanol and L-tryptophan-modified β -cyclodextrin were fully optimized in gas phase at the *ab initio* HF/3-21G level of theory. Two inclusion processes were investigated, considering the guest-host inclusion (at the *up* and *down* arrangements) and the cyclodextrin self-inclusion. Single point energy calculations were also carried out at the BLYP/3-21G//HF/3-21G level of theory in order to account for the electronic correlation contribution to the binding energy.

Analyzing the results, we observed that for the host:guest inclusion processes, the *up* mode with the OH group of the alcohol oriented towards the secondary rim, is found to be in qualitative agreement with the experimental finding being the inclusion of the 2-Ada isomer more favorable by ~2 kcal/mol. A molecular recognition mechanism is proposed based on the host:guest relative dipole orientation. For the complex with the 2-Ada guest the dipoles are parallels favoring the interaction energy and for the 1-Ada complex they are antiparallels making the dipole-dipole potential repulsive. This mechanism can explain the small energy difference for the processes involving the adamantanol isomers.



Conformational Analysis and molecular properties of BACE inhibitors in gas-phaseGustavo Troiano Feliciano¹ (PG)*, Michel Loos² (PQ), Wladia Viviani³ (PQ)

1- Department of General Physics, Institute of Physics, University of São Paulo, IFUSP

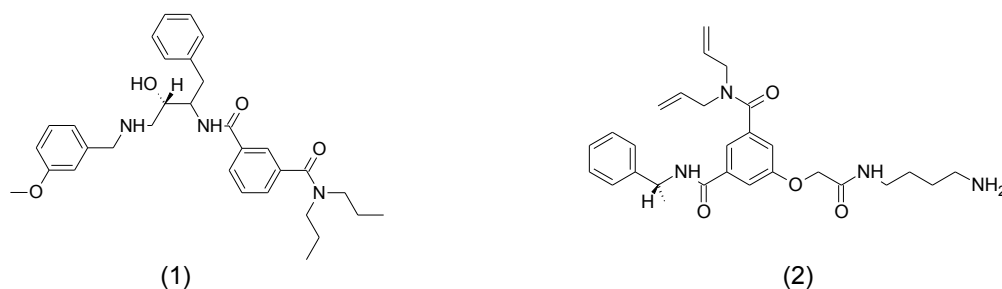
2- Department of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, University of São Paulo, IFUSP

3- Department of Biochemistry, Institute of Chemistry, University of São Paulo, IQUSP

KeyWords: BACE, conformational analysis, molecular properties

BACE (Beta-Amyloid Cleaving Enzyme) is an aspartic protease that has a key role on control of protein processing and degradation in brain and neuronal tissue and is implicated in certain neurodegenerative diseases, such as Alzheimer's Disease. Although its structure has been extensively studied through x-ray cristallography, in complex with several transition-state analog inhibitors of peptide hydrolysis, much has to be known about the relevant interactions on inhibition process.

On this work, we performed a conformational analysis of two of the inhibitors described in literature. Geometry optimizations were made with AM1 semiempirical Hamiltonian. The initial conformations were generated from 120 degree bond rotations of the relevant dihedral angles, starting from a fully eclipsed structure. About 1200 conformations were generated from the first inhibitor and 400 from the second. On the study, distinct populations were clearly identified and correlation with the electric dipole moment studied.



Also the global minimum energy structures were reoptimized at the DFT-B3LYP/ 6-31G* level and molecular properties such as electron density and electrostatic potential maps, electric dipole and multipole moments, vibrational spectra and static polarizability were obtained and compared between the two inhibitors. All calculations were performed in gas-phase with Gaussian 98 program, in order to obtain requisites for new therapeutically useful inhibitor candidates

Theoretical investigation of the human aspartic protease BACE: implications on catalytic mechanism and inhibitor design.

Gustavo Troiano Feliciano¹ (PG)*, Michel Loos² (PQ), Wladia Viviani³ (PQ)

4- Department of Molecular Physics, Institute of Physics, University of São Paulo

5- Department of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, University of São Paulo

6- Department of Biochemistry, Institute of Chemistry, University of São Paulo.

Keywords: BACE, QM/MM, molecular modelling.

The proteolytic enzyme BACE is one of the key proteases in protein processing and degradation in brain and neuronal tissues. It is known that this macromolecule is involved in certain neurodegenerative processes, mainly Alzheimer's Disease. Although its physiological role is of extreme importance, some details concerning this macromolecule, such as the hydrolysis reaction mechanism, substrate and active site protonation state, proton transfer in hydrolytic process, etc. are still unclear.

The active site of BACE is composed of two aspartate residues that coordinate a water molecule between their oxygens. This arrangement makes the water molecule more activated for nucleophilic attack on peptide bonds, hence, promoting protein hydrolysis. It is also known that these residues pass through cyclic changes in their protonation states, promoting efficient proton transfer for catalysis. However, some details of these intermediate states are beyond access of experimental data and are important for deciding among the proposed reaction pathways.

For all this purposes, we performed geometry optimization and molecular dynamics simulation of the BACE enzyme, utilizing a semiempirical Local Self-Consistent Field (LSCF) approach. Such approach treats the system as split in two parts: one described with molecular mechanics (MM – empirical force field) and the other with quantum mechanics (QM – classical nuclei move under quantum electronic potential). This is based in the assumption that in some systems (i.e. enzymes) a limited small number of atoms undergoes changes in their electronic properties during catalysis (i.e. the active site). The frontier bond is described by a Strictly Localised Bond Orbital (SLBO) and is supposedly far enough from the reaction center so that its electronic properties doesn't change during the chemical reaction. Therefore it can be often described using model systems and the transferability assumption of bond properties (as in molecular mechanics).

The program used for molecular dynamics simulations was THOR-H, coupled with GEOMOP through the LSCF scheme described above. The QM region was treated using semiempirical PM3 hamiltonian, and the MM region with the GROMOS96 force field. MD Simulations were performed with explicit solvent representation, duration of 150 ps and integration step of 1 fs, at 300K (NVT ensemble). The pKa of the aspartate residues in the active site was calculated using the MEAD software (Bashford et. al). Energetics of proton transfer process in different ionization states of catalytic aspartates were considered. The obtained energies and geometries suggest that there is a preferred protonation state where one of the aspartates is protonated, supporting the hypothesis of a general base/general acid catalysis. A low-barrier hydrogen bond between the two aspartates was also identified and seems to be crucial for the dyad's optimum positioning for proton transfer.



Asp32

Asp228

Asp32

Asp228

ESTUDO TEÓRICO DO COMPOSTO [Pd(dmba)(NCO)(imz)]

Cleydson B. R. dos Santos (IC)¹, José C. Pinheiro (PQ)¹, Oswaldo Treu Filho (PQ)², Rogério T. Kondo (PQ)³, Vicente A. de Lucca Neto (PQ)², Rodrigo A. de Souza (IC)², Anderson O. Legendre (PQ)², Antonio E. Mauro (PQ)²
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

²Instituto de Química, UNESP, CP 335, 14800-900 Araraquara, SP, Brasil

³Seção de Suporte, Centro de Informática de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970 São Carlos, SP, Brasil

PALAVRAS-CHAVES: [Pd(dmba)(NCO)(imz)], estrutura eletrônica, estrutura vibracional

Compostos ciclometalados constituem uma importante classe de compostos organometálicos atualmente investigados. Particularmente, tem sido grande o interesse nesses compostos devido as suas aplicações em catálise, síntese de supramoléculas e como agente tumorais em área médica. Neste trabalho, o composto [Pd(dmba)(NCO)(imz)] é estudado através de uma abordagem teórica. O nosso objetivo é fornecer uma descrição detalhada da sua estrutura eletrônica e vibracional e verificar a influência do ligante trans à ligação Pd-C (dmba) na instabilidade do composto. Inicialmente, para uma adequada representação do ambiente molecular do [Pd(dmba)(NCO)(imz)], conjuntos de bases Gaussianas para os átomos H (6s), C e N do imidazol (9s5p), C, N e O do cianato (20s12p) e Pd (28s19p14d) no estado fundamental são desenvolvidos pelo método da Coordenada Geradora HF. Posteriormente, os conjuntos são contraídos para 6s/4s, 9s5p/5s4p, 20s12p/7s6p e 28s19p14d/12s8p5d e após suplementação com funções de polarização e difusas são usados no estudo de interesse. Os cálculos foram feitos com a abordagem da DFT (B3LYP) e os resultados mostram que quando o ligante cianato forma uma ligação em trans com Pd-C (dmba) o composto formado (Fig. 1) é mais estável do que o seu isômero, onde o ligante imidazol forma uma ligação em trans com Pd-C (dmba), em torno de 3,52 Kcal/mol. O espectro IV teórico do composto mais estável apresenta excelente concordância com os dados experimentais obtidos em nosso laboratório (Tabela 1).

Tabela 1. Comparação de alguns valores teóricos e experimentais do IV para os modos normais mais importantes do composto [Pd(dmba)(NCO)(imz)]

Frequências (cm ⁻¹)		Descrição	Teór. – Exp. (%)
Teórica	Experimental		
3354	3134	v(NH)	6,56
3041	2967	v(CH) aromático	2,43
3022	2917	v(CH) (N-CH ₃)	3,47
2913	2859	v(CH ₂)	1,85
2241	2215	v _{as} (NCO)	1,16

(CNPq)

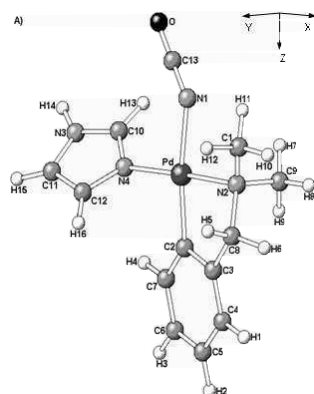


Figura 1. Geometria do [Pd(dmba)(NCO)(imz)] com o ligante cianato formando uma ligação em trans com Pd-C (dmba).

ESTUDO DE DERIVADOS DA DIHIDROARTEMISININA SOLÚVEIS EM ÁGUA USANDO MEP E MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS

Maycon S. Lobato (IC)¹., Fábio J. B. Cardoso (PG)¹, Antonio F. de Figueiredo (PG)¹,
José C. Pinheiro (PQ)¹, Oscar A. S. Romero (PQ)², Edilton S. Barcellos (PQ)³
E-mail:mlobato@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

²Laboratório de Síntese Orgânica, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CP 101101, 66075-110 Belém, PA, Amazônia, Brasil

³Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de Viçosa, 36570-00 Viçosa, MG, Brasil

PALAVRAS CHAVES: dihydroartemisinin derivatives, MEP maps, chemometric methods

Um número de drogas tem sido investigado no tratamento da malária; entretanto, novas cepas de *Plasmódio falciparum* resistente à algumas dessas drogas têm causado a deteriorização no tratamento clínico dessa doença. Artemisinina (Figura 1), um agente antimalarial, clinicamente proveitoso, isolado da planta *Artemisia annua*, é uma lactona sesquiterpeno contendo uma função epidióxida. Preliminarmente, neste trabalho, construímos mapas de potencial eletrostático molecular (MEP) com a aproximação HF/3-21G* para derivados da dihidroartemisinina solúveis em água (Conjunto de treinamento). Os mapas foram avaliados e usados para

identificar regiões do PE responsáveis pelas atividades dos derivados. Também, preliminarmente, Análises PCA e HCA foram realizadas para o conjunto de treinamento (11 derivados) e mostraram que os descritores LUMO+1, QC₃, C3-O13-C12, O2-C3-O13-C12 são responsáveis pela classificação entre derivados altamente e menos ativos. Essas características foram usadas como um proveitoso guia na obtenção de novos derivados ativos (Conjunto teste) que posteriormente serão avaliados por métodos quimiométricos. (CNPq)

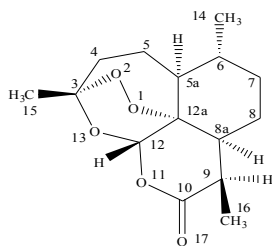


Figura 1. Artemisinina

Juliana Paschoal¹ (PG)*, José R. S. Politi² (PQ), Rogério Custodio¹ (PQ); *julianalp@iqm.unicamp.br

1. Instituto de Química / Unicamp Caixa Postal 6154 CEP 13083-970 Campinas - São Paulo

2. Instituto de Química / Universidade de Brasília Caixa Postal 4478 CEP 70919-970 Brasília-DF

Palavras-Chave: Método de Hartree, Método Hartree-Fock e Monte Carlo Quântico Variacional (MCQV).

Introdução: O Monte Carlo Quântico (MCQ) é a proposta mais atual para a evolução dos cálculos *ab initio*, utilizando uma estratégia completamente diferente das técnicas mais conhecidas. Essa nova abordagem incorpora características clássicas do método de integração de Monte Carlo aos cálculos de estrutura eletrônica: transforma a resolução das integrais em cálculos de média e apresenta boa eficiência com o aumento da dimensão do sistema. O Método Hartree-Fock, apesar de fornecer informações relevantes sobre sistemas diatômicos, apresenta deficiência relacionada à correlação eletrônica. O uso de funções de onda construídas a partir do determinante de Slater provenientes do método Hartree-Fock torna os cálculos MCQ lentos. Nesse sentido, o método de Hartree (cuja função de onda advém do modelo de partículas independentes) ainda que incompatível com o princípio de anti-simetria por ignorar a indistinguibilidade eletrônica, pode proporcionar simplificações significativas quando associado ao MCQ. Nesse trabalho estaremos comparando as tendências das energias obtidas em simulações de Monte Carlo Quântico Variacional desenvolvido com funções de onda provenientes do tipo Hartree e Hartree-Fock (HFock) para alguns sistemas diatômicos.

Resultados e Discussão: Hidretos diatômicos e espécies diatômicas heteronucleares foram utilizadas como teste para avaliação do efeito da função de onda no método MCQV. Duas funções de onda foram empregadas. A primeira consistindo de uma função de onda HFock obtida através da combinação linear de funções de Slater. A segunda função de onda corresponde ao produto de Hartree de orbitais moleculares utilizando as mesmas funções de Slater dos cálculos HFock. Nos sistemas diatômicos estudados a minimização dos termos de troca é muito pequena, o que justificaria o uso dos mesmos orbitais nas duas funções de onda para as simulações MCQV para o produto de Hartree e HFock. Porém, procurou-se localizar os orbitais e repetiram-se as simulações com os respectivos orbitais localizados empregando os dois tipos de simulação.

As simulações foram realizadas com 1000 configurações que evoluíram por um processo de

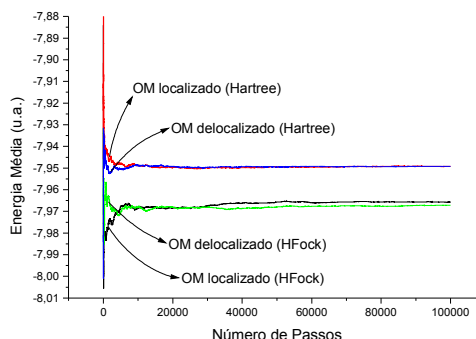
100.000 passos com uma taxa de aceitação em torno de 0,50. Não se usou a técnica de

amostragem preferencial ou alternativas mais eficientes de convergência.

O comportamento da molécula LiH, com comprimento de ligação de 3,015 u.a. é mostrado abaixo como exemplo.

As simulações para o produto de Hartree convergem apropriadamente desde que cada orbital tenha seus passos individualizados. Os resultados das simulações para as funções HFock para o LiH foram muito semelhantes: $E_{loc} = -7,9657$ u.a. e $E_{deloc} = -7,9672$ u.a.. Para as simulações de Hartree os valores absolutos foram semelhantes entre si e apresentaram uma diferença significativa em relação ao HFock ($E_{loc} = -7,9492$ u.a. e $E_{deloc} = -7,9493$ u.a.). Os desvios para as duas simulações são equivalentes.

Para outras moléculas a melhor concordância com entre as simulações Hartree e HFock ocorreu com a função de onda localizada. O resultado para o LiH das quatro simulações pode ser visto a seguir.



Embora a função de onda localizada elimine os termos de troca, deve-se lembrar que a mesma não é autoconsistente em relação ao método de Hartree e sim em relação ao método de Hartree-Fock. Possivelmente os resultados das simulações com funções de onda autoconsistentes pelo método de Hartree proporcionem melhores resultados.

Conclusão: A análise das energias obtidas para funções de onda empregando orbitais localizados e delocalizados sugere que o modelo de Hartree deve ser estudado com maior profundidade antes de ser utilizado efetivamente com o MCQ para o estudo de propriedades eletrônicas. Testes com outros sistemas e diferentes funções de onda encontram-se em andamento.
(Fapesp/CNPq)

Sensibilidade de Diferentes Funções de Base Aplicadas ao Método Monte Carlo Quântico de Difusão.

Juliana Paschoal (PG)*, Rogério Custodio (PQ); *julianalp@iqm.unicamp.br

Instituto de Química / Unicamp / Barão Geraldo / CEP 13083-970 Campinas, São Paulo

Palavras-Chave: Método Hartree-Fock, Monte Carlo Quântico de Difusão (MCQD), Funções de Base.

Introdução: O Monte Carlo Quântico de Difusão (MCQD) é um método estocástico que permite resolver a equação de Schrödinger proporcionando resultados próximos ao valor exato. Nesse método, o estado fundamental de um sistema eletrônico é encontrado associando um processo de difusão com uma cinética de primeira ordem que produz alterações quantitativas no número de configurações utilizadas na simulação. Estas simulações são orientadas de forma eficiente por funções de onda que descrevam aproximadamente o sistema de interesse. No caso de simulações de estrutura eletrônica, uma aproximação do determinante de Slater é usualmente empregada. Os orbitais atômicos ou moleculares são obtidos como combinação linear de funções de base. Considerando a facilidade computacional para programar as equações do MCQD, freqüentemente empregam-se funções de base de Slater. A literatura sugere que o método não sofra alterações significativas com a qualidade das funções de base. Neste trabalho, esta possibilidade será avaliada comparando os resultados de energias provenientes de simulações para moléculas diatômicas utilizando o método MCQD e funções de onda Hartree-Fock obtidas a partir de funções de base ajustadas: a) a partir das regras de Slater, b) ajustadas em ambiente atômico e c) ajustadas em ambiente molecular.

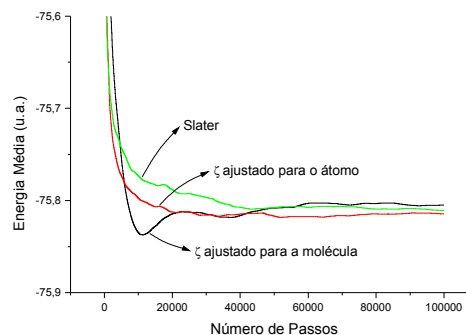
Resultados e Discussão: Uma vez que o interesse deste estudo está concentrado na avaliação do efeito das funções de base, eliminamos funções de correlação e procedemos às simulações empregando o MCQD utilizando procedimento convencional da literatura, ou seja, amostragem preferencial baseado no algoritmo de Fokker-Planck e algoritmo de Metrópolis. As simulações foram realizadas com 1000 configurações que evoluíram por um processo de 100.000 passos com uma taxa de aceitação superior a 0,90. As funções de base testadas foram obtidas da literatura¹ e são todas de qualidade "single zeta".

Hidretos diatômicos, moléculas diatômicas homonucleares e heteronucleares, todas em estados de camada fechada, contendo elementos do segundo período da tabela periódica foram analisadas. Antes das simulações envolvendo o MCQD, realizaram-se simulações MCQ Variacional com o intuito de se reproduzirem os

resultados Hartree-Fock da literatura. Certificando-se da coerência entre MCQV e energias Hartree-Fock da literatura, procederam-se as simulações MCQD.

Os resultados obtidos sugerem que o método MCQD empregando funções de base mínima segue a tendência dos resultados Hartree-Fock, embora com resultados muito superiores.

A figura abaixo mostra os resultados obtidos para a molécula C_2 , com comprimento de ligação de 2.3475 u.a.



Os resultados de Energia obtidos para cada base foram: $E_{\text{Slater}} = -75,81073$ u.a., $E_{\text{Atom}} = -75,81450$ u.a. e $E_{\text{Molec}} = -75,80486$ u.a. (resultados Hartree-Fock: $E_{\text{Slater}} = -75,21122$ u.a., $E_{\text{Atom}} = -75,19880$ u.a. e $E_{\text{Molec}} = -75,22381$ u.a.). Pode-se notar que os resultados apresentam diferenças dentro da barra de erro proporcionado pela simulação. Mesmo não se utilizando fatores de correlação explicitamente, os resultados obtidos por qualquer dos cálculos melhoram significativamente os resultados Hartree-Fock. Neste exemplo específico, a função de base obtida pelas regras de Slater produziu resultados tão bons quanto aquele obtido por uma base ajustada em ambiente atômico ou molecular.

Conclusão: Os testes para o MCQD para diferentes conjuntos de base mínima não demonstram uma dependência significativa dos resultados com a origem dos expoentes das funções de base. Deve-se levar em consideração que as simulações realizadas excluíram funções de correlação que são responsáveis pela correção das propriedades de cúspide das funções de onda. Trabalho neste sentido encontra-se em andamento. (Fapesp, CNPq)

1. B.J.Ransil, Rev.Mod.Phys. **32**, 245-254 (1960).

Marcelo Zaldini Hernandez* (PQ), Klaus R. Cavalcante (PG), Jorge F. de O. Filho (IC)

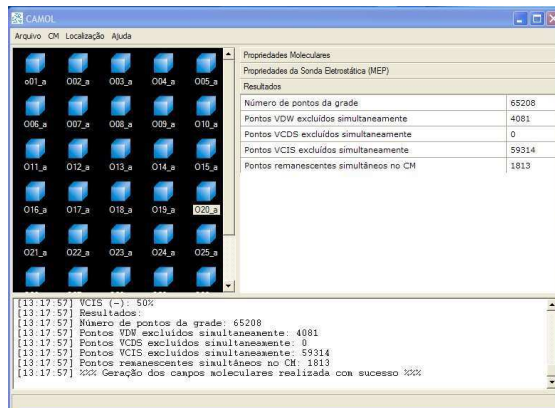
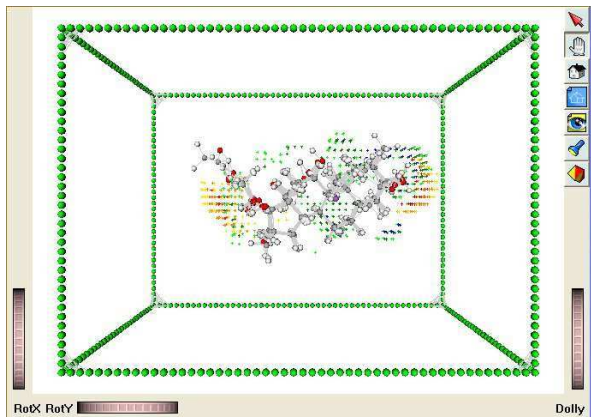
zaldini@gmail.com

LQTM, Depto. Ciências Farmacêuticas, UFPE, 50740-521, Recife-PE, Brasil

keywords: CAMOL, software, 3D-QSAR

CAMOL is an acronym of “CAMpos MOLEculares” that means “Molecular Fields”. This name is a reference to the use of MIF’s (Molecular Interaction Fields), implemented in a software written in C++ with the same name (right figure). The present version of this program is based upon an electrostatic molecular field that is obtained at a quantum chemical level of theory (using the Gaussian® program), including semi-empirical ones (AM1, for example), in a 3D grid of points that surrounds the molecules of interest. This approach can be used for several purposes, like comparative analysis to generate 3D-QSAR and 3D-QSPR models, since the molecular fields are composed by individual points that represent the descriptors in Quantitative Structure-Activity Relationship (QSAR) or Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR) models. Once the molecular fields were obtained, they can be used for comparisons with molecular similarity and chemical diversity purposes, for example.

It is important to stress that the development and implementation of this kind of methodology in national software constitute a pioneer initiative in this fields of application. In fact, the suite of programs that is in continuous development in our Lab represents the first kind of programs for such purposes in Brazil.



The first step in this procedure consists in the molecular alignment step, which is made by another program named ALINHAMOL. The interface for visualizations is named VISMOL (left figure) and there is also an algorithm named MULTIMOL responsible for the multivariate analysis, particularly PCR (Principal Component Regression), typically used as regression method in this area, to obtain the correlations between the molecular field descriptors and the answer functions (activity or property, for example). All these programs are being developed in the Laboratory of Theoretical Medicinal Chemistry (LQTM) at the Federal University of Pernambuco (UFPE).

ALINHAMOL allows the superposition of two or more molecules through the fitting of pairs of equivalent atoms (nuclear coordinates), one from each molecule, as close as possible. Based on the quaternion method, the molecules are rotated and translated as rigid bodies, until they reach the minimum for RMS (Root Mean Square) deviation. Before the alignment procedure, the reference molecule can be re-oriented in the 3D grid through the application of one PCA (Principal Component Analysis) method that uses a SVD (Singular Value Decomposition) algorithm.

The validation of these programs is being accomplished in our group and the results are very optimistic so far. We have achieved, for example, a 3D-QSAR model that rationalizes the CBG (Corticosteroid Binding Globulin) affinity (pk) of a series of steroids previously studied by Cramer, Gasteiger (JACS, 1995, 117, 7769-7775), Richards and others, with a correlation coefficient (r^2) equals 0.998 for the calibration step, and a cross-validated correlation coefficient (q^2) equals 0.909 for the validation step, where the standard error of prediction (SEP) was 0.539. Other series of molecules, like pyrazoles (SEP=0.542) with anti-inflammatory activities (COX-2), are being studied in our group in order to certify the robustness and applicability of these programs.

(CNPq, FACEPE)

A PLS AND PCR STUDY OF QUINONE COMPOUNDS WITH TRYPANOCIDAL ACTIVITY

Fábio A. de Molfetta¹ (PG), Flávia P. Rosselli¹ (PG), Aline T. Bruni² (PQ),
Albérico B. F. da Silva¹ (PQ)

email: famolfetta@iqsc.usp.br

1- Instituto de Química de São Carlos, Departamento de Química e Física
Molecular – USP

Caixa Postal 780, CEP 13560-970, São Carlos – SP

2- Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Departamento de Física – IBILCE – UNESP
CEP 15054-000, São José do Rio Preto – SP

Keywords: *T. cruzi*, pls and pcr.

Chagas disease, or American trypanosomiasis, caused by *Trypanosoma cruzi*, is a parasitic infection that affects 16 to 18 million people in Central and South America and 70% of the population are at risk of contracting the disease. Chagas disease is characterized by an acute phase with high parasitemia, followed by an indetermined stage that can last for years without signs or symptoms. Between 20 and 30% of patients progress to a chronic phase, along which different types of heart pathology may appear such as mild arrhythmia, right or left branch block and severe myocardopathies which can cause death.

The development of an effective vaccine has been hampered by the complex biology and high adaptability through antigenic variation of the protozoan causative agent. Thus, the main line of defence against parasitic infections has been through chemotherapy. Problems associated with trypanocidal drugs include their limited efficacies, human toxicity, high cost and the emergence of drug resistant trypanosome strains. In view of this, the development of new classes of readily accessible compounds with trypanocidal activity and improved pharmacological properties is imperative.

The quinone structure is common to numerous natural products and is associated with anticancer, antibacterial, antimalarial, and fungicide activities. In most cases, the biological activity is related to the ability of quinones to accept one and/or two electrons to form the corresponding radical anion or dianion species as well as the acid-base properties of the compounds. The variable capacity of quinones to accept electrons is due to the electron-attracting or donating substituents at the quinone moiety which modulate the redox properties responsible for the resulting oxidative stress.

The molecular properties (variables or descriptors) of the 19 quinone compounds were calculated using DFT/B3LYP method with the 6-31G* basis set, as implemented in the GAUSSIAN 98 computational package. The octanol/water partition coefficients were calculated using the program Xlogp and the topological descriptors were evaluated from the Dragon 3.0 molecular package.

A quantitative structure-activity relationship (QSAR) study of 19 quinone compounds with trypanocidal activity was performed by Partial Least Squares (PLS) and Principal Component Regression (PCR) methods with the use of leave-one-out crossvalidation procedure to build the regression models. The biological evaluation for the quinone compounds was based on a previous study that established a correlation between the trypanocidal activity and the experimental first cathodic potential ($E_{p_{c1}}$).¹

The regression PLS and PCR models built in this study were also used to predict the $E_{p_{c1}}$ of 6 new quinone compounds. The PLS model was built with three principal components that described 96.50% of the total variance and present $Q^2 = 0.83$ and $R^2 = 0.90$. The results obtained with the PCR model were similar to those obtained with the PLS model. The PCR model was also built with three principal components that described 96.67% of the total variance with $Q^2 = 0.83$ and $R^2 = 0.90$. The most important descriptors for our PLS and PCR models were HOMO-1 (energy of the molecular orbital below HOMO), Q4 (atomic charge at position 4), MAXDN (maximal electrotopological negative difference) and HYF (hydrophilicity index).

(CAPES)

¹ Goulart, M.O.F.; Zani, C.L.; Tonholo, J.; Freitas, L.R.; de Abreu, F.C.; Oliveira, A.B.; Raslan, D.S; Starling, S; Chiari, E. Bioorg. Med. Chem. Lett. 1997, 7, 2043.

ESTUDO DA RELAÇÃO ESTRUTURA ATIVIDADE DE COMPOSTOS CUMARÍCOS E ANÁLOGOS COM ATIVIDADE ACARICIDA

Josmar R. da Rocha (PG)¹; Kathia M. Honório (PG)¹; Albérico B. F. da Silva (PQ)¹.
bije@iqsc.usp.br.

1-Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. CP 780, 13560-970 São Carlos, SP, Brasil.

Palavras-chave: cumarinas, relação estrutura-atividade, acaricida.

Ácaros, diminutos Artrópodes que se alimentam dos mesmos nutrientes que nós, além de escamas epiteliais de homens e animais, são causadores de várias enfermidades de origem alérgico-respiratórias e dermatológicas.

*Com o propósito de melhorar a qualidade de vida dos pacientes alérgicos e da comunidade em geral, pesquisadores de todo mundo vêm procurando desenvolver produtos capazes de eliminar ou controlar os ácaros responsáveis por enfermidades alérgicas. Recentemente foi comprovada a atividade acaricida de derivados cumarínicos sobre as espécies *Dermatophagoides pteronyssinus* e *Dermatophagoides farinae*, consideradas as duas espécies de ácaros mais sensibilizantes, similares à do composto benzoato de benzila, um reconhecido e largamente usado agente contra ácaros.*

No presente trabalho foram investigadas, empregando métodos de Mecânica Molecular, Química-Quântica e de Quimiometria, propriedades moleculares de uma série de 21 compostos cumarínicos e análogos descritos na literatura como ativos ou inativos, para que através do estudo de Relação Estrutura-Atividade biológica (SAR) fosse possível determinar quais características eletrônicas e estruturais são responsáveis pela atividade acaricida observada para esses compostos.

O trabalho consistiu, primeiramente, da otimização geométrica das estruturas moleculares estudadas pelos métodos de Mecânica Molecular e AM1. Em seguida, com base nas estruturas otimizadas, foram calculadas propriedades eletrônicas, topológicas e geométricas de cada composto. Por último, os dados foram explorados via Análise de Componentes Principais (PCA)

Através da PCA foi possível selecionar um subconjunto de 7 propriedades consideradas responsáveis pela presença ou ausência de atividade acaricida nos compostos; entre estas se encontram o logaritmo do coeficiente de partição em etanol-água (log P), energia do HOMO+1, polarizabilidade e Índice de conectividade.

Os resultados encontrados podem fornecer subsídios para modificações estruturais que visem a potencialização da bioatividade desses compostos ou ainda a elucidação do mecanismo de interação entre esses compostos e o receptor biológico.

(CNPQ)

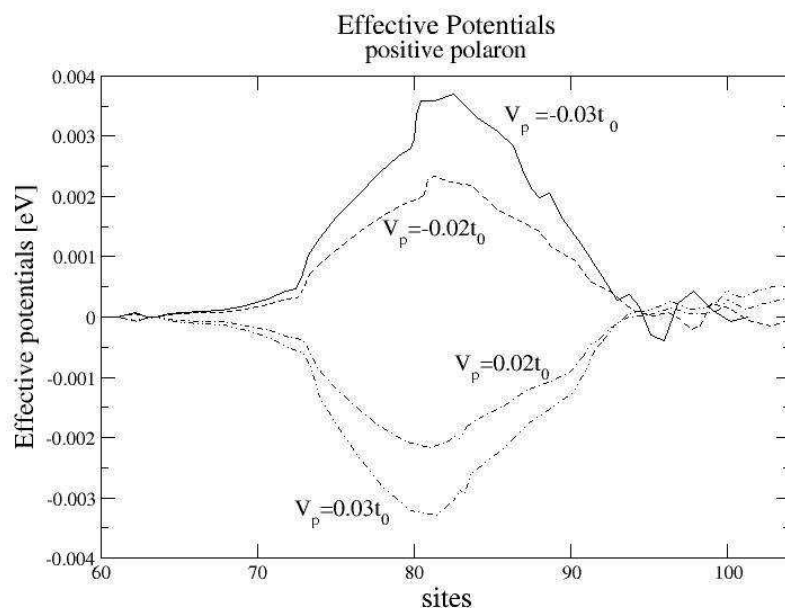
Geraldo Magela e Silva^{*} (PQ), Matheus Paes Lima (PG).

*magela@fis.unb.br

Institute of Physics, University of Brasilia.

Palavras-Chaves: *polarens, polymers, impurity.*

In the present work we study the effects of impurities acting on polarons associated to the description of conducting polymers. Polarons are charge carriers generated by doping or photo-excitation. Polarons have charge $\pm e$ and spin $\pm 1/2$. The dynamics of polarons in chains with impurities is studied through numerical simulations. A Su, Schrieffer and Heeger (SSH) type Hamiltonian, modified to include impurities interactions, an external electric field and Coulomb interactions is used. The dynamics is calculated within the Unrestricted Time-Dependent Hartree-Fock Approximation. In polaron dynamics an impurity acts attracting or repelling the polaron structure. Considering positive polarons a donor impurity attracts the polaron and an acceptor impurity repels it. For negative polarons the inverse is observed. When a polaron is moving through a polymeric chain which contains impurities, the polaron can be trapped, pass or be reflected by the impurity. In the present work, the rules that determine the polaron behavior are described by effective potentials due to impurities. In the figure below we show the effective potentials we have calculated for a positive polaron due to some impurities. In the present model V_p is the impurity strength parameter in the SSH Hamiltonian. Positive V_p describes donor impurities and negative V_p describes acceptor impurities. ($t_0 = 2.5$ eV).



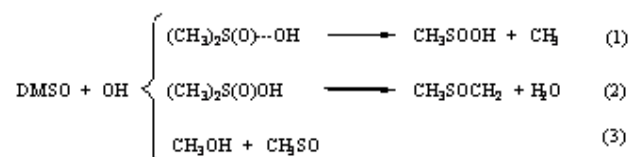
The character of repulsion or attraction of polarons due to impurities is described by barriers or wells in the effective potentials, respectively. Additionally, the case of polarons trapped on impurities is considered. We show that the imprisonment of polarons by impurities is temporary when an external electric field is present. The electric field causes an increase in the energy associated with the polaron. When the energy associated with the polaron is great enough it untraps from the impurity and runs through the chain.

Leonardo Baptista (PG)^{1*}, Edilson Clemente da Silva (PQ), Graciela Arbilla (PQ)¹Departamento de Físico-Química, Instituto de Química da UFRJ

Palavras Chave: dimetil sulfoxido, oxidação, funcionais da densidade

e-mail: baptista@iq.ufrj.br

O dimetil sulfoxido (DMSO) é formado a partir da oxidação de sulfeto de dimetila (DMS) com radicais hidroxila. O DMS é liberado na atmosfera pelo fitoplâncton dos oceanos, sendo uma grande fonte natural do enxofre atmosférico. Para o entendimento deste mecanismo de oxidação, foram examinados os canais de reação do DMSO com radicais OH, visto que ele é um importante intermediário na oxidação do DMS. Foi realizada uma análise sistemática da aplicabilidade de funcionais da densidade híbridos e puros na descrição deste tipo de reação, que em seu mecanismo procede por três canais distintos (Figura 1). As reações 1 e 2 apresentam a formação de complexos fracamente ligados e o terceiro canal se procede com um mecanismo do tipo Sn2.

**Figura 1:** Canais de oxidação do dimetil sulfoxido

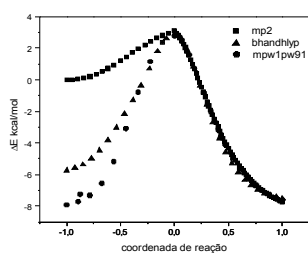
A metodologia aplicada envolve métodos *ab initio* MP2, CCSD(T) e funcionais da densidade BLYP, B3LYP, MPW1PW91, BHandHLYP, com bases 6-311G(d,p), 6-311G(df,p), 6-311++G(d,p), 6-311++G(df,p). A conectividade entre o estado de transição e respectivos reagentes e produtos foi verificado pelo cálculo do caminho de reação (IRC).

Os resultados para os diferentes níveis de cálculo estão apresentados na Tabela 1. Os valores listados indicam uma forte dependência com o nível de teoria aplicado, visto que cada metodologia resulta em valores de energia livre de ativação bem distintos. A Figura 2 ilustra os cálculos de IRC para o primeiro e terceiro canais de reação calculados em diferentes metodologias e com base 6-311G(d,p).

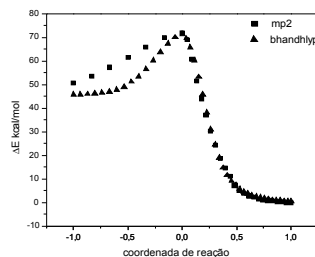
Tabela 1: Energia livre de ativação para a reação em fase gasosa. Valores em kcal/mol

Nível de teoria	Reação 1	Reação 2	Reação 3
BLYP/6-311G(d,p)	-15,37 (7,13)	-3,95 (2,06)	6,59
B3LYP/6-311G(d,p)	1,84 (6,61)	2,07 (4,67)	16,67
MPW1PW91/6-311G(d,p)	3,33 (7,89)	2,77 (5,98)	20,45
BHandHLYP/6-311G(d,p)	12,6 (9,89)	10,74 (14,51)	29,51
MP2/6-311G(d,p)	11,34 (8,02)	10,3 (12,02)	37,29

* os valores entre parênteses são relativos aos complexos radical-dipolo



(a)



(b)

Figura 2: a) Caminho de reação para o primeiro canal reativo; b) Caminho de reação para o terceiro canal reativo**Agradecimentos:**

A CAPES pela bolsa de doutorado, CNPq e FAPERJ.

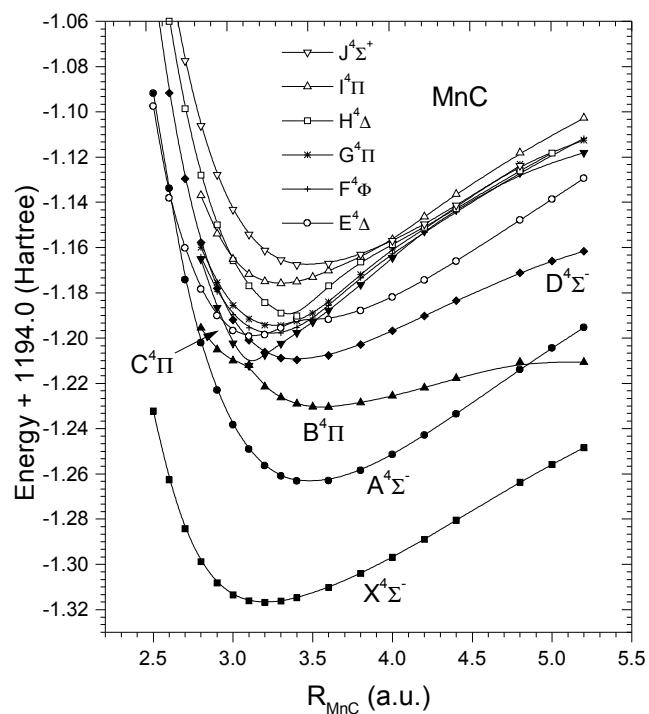
Antonio Carlos Borin (PQ, ancborin@iq.usp.br) and João Paulo Gobbo (PG)

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748. 05508-900, São Paulo, SP

Key words: Manganese carbide, 3d-metal carbide, excited states.

The lowest-lying quartet electronic states of MnC were investigated, for the first time, by *ab initio* calculations at the MRCI level with extended basis sets. The calculations show that the excited states are located in the following order: $X^4\Sigma^-$ ($R_e = 1.691 \text{ \AA}$, $\omega_e = 575 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 2.67 \text{ eV}$), $A^4\Sigma^-$ ($R_e = 1.846 \text{ \AA}$, $\omega_e = 612 \text{ cm}^{-1}$, $T_e = 11627 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 3.65 \text{ eV}$), $B^4\Pi$ ($R_e = 1.883 \text{ \AA}$, $\omega_e = 481 \text{ cm}^{-1}$, $T_e = 18924 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 0.33 \text{ eV}$), $C^4\Pi$ ($R_e = 1.644 \text{ \AA}$, $\omega_e = 1753 \text{ cm}^{-1}$, $T_e = 22935 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 2.25 \text{ eV}$), $D^4\Sigma^-$ ($R_e = 1.802 \text{ \AA}$, $\omega_e = 587 \text{ cm}^{-1}$, $T_e = 23515 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 2.17 \text{ eV}$), $E^4\Delta$ ($R_e = 1.655 \text{ \AA}$, $\omega_e = 914 \text{ cm}^{-1}$, $T_e = 25780 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1.89 \text{ eV}$), $F^4\Phi$ ($R_e = 1.715 \text{ \AA}$, $\omega_e = 826 \text{ cm}^{-1}$, $T_e = 26034 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1.86 \text{ eV}$), $G^4\Pi$ ($R_e = 1.723 \text{ \AA}$, $\omega_e = 796 \text{ cm}^{-1}$, $T_e = 26808 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1.77 \text{ eV}$), $H^4\Delta$ ($R_e = 1.786 \text{ \AA}$, $\omega_e = 1300 \text{ cm}^{-1}$, $T_e = 27711 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1.65 \text{ eV}$), $I^4\Pi$ ($R_e = 1.744 \text{ \AA}$, $\omega_e = 710 \text{ cm}^{-1}$, $T_e = 30904 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1.26 \text{ eV}$), and $J^4\Sigma^+$ ($R_e = 1.839 \text{ \AA}$, $\omega_e = 588 \text{ cm}^{-1}$, $T_e = 32645 \text{ cm}^{-1}$, $D_e = 1.04 \text{ eV}$). With the aid of Mulliken population analysis, the bonding in the $X^4\Sigma^-$ and $A^4\Sigma^-$ electronic states were analysed. Our results support the previous picture for the $X^4\Sigma^-$, showing that the bonding between the Mn and C atoms can be described by a triple bond. For the other excited states, this analysis is not so clear due to strong mixing of different configurations.

The $A^4\Sigma^- \leftrightarrow X^4\Sigma^-$ electronic transition was investigated for the first time. The Einstein coefficients indicate that the relative intensities of the emission band ending in the $X^4\Sigma^-$ ($v'' = 0$) vibronic state are: $A_{4,0} > A_{3,0} > A_{5,0} > A_{6,0} > A_{2,0} > A_{1,0}$. Radiative lifetimes ($\tau_{v'}$) for the first $A^4\Sigma^-$ vibronic levels were computed to be 2.6, 1.4, 1.1, 0.9, and 0.8 ms for $v' = 0 - 4$, respectively. (FAPESP, CNPq)



Potential energy curves for the lowest-lying quartet electronic states of MnC

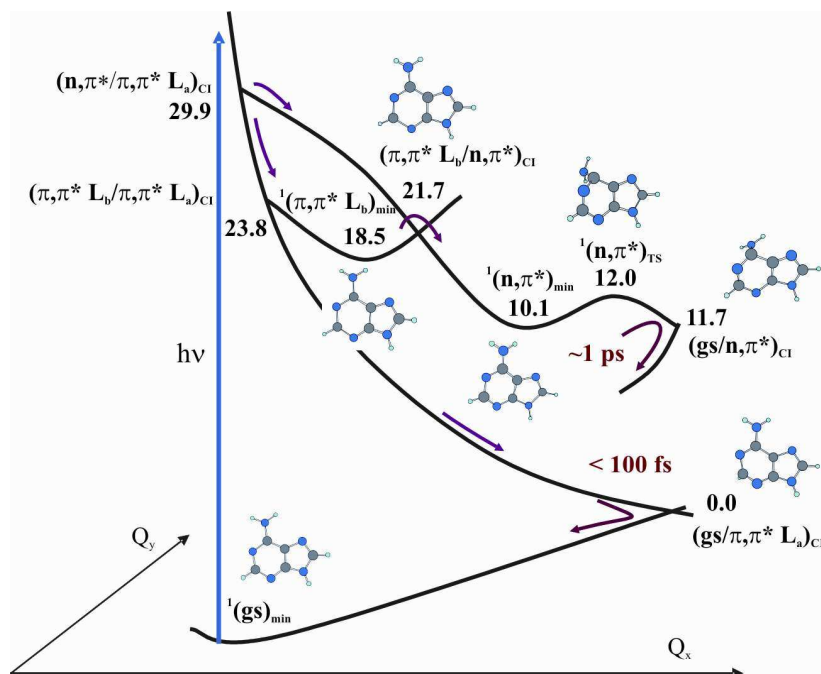
Luis Serrano-Andrés¹ (PQ, Luis.Serrano@uv.es), Manuela Merchán¹ (PQ), and Antonio Carlos Borin² (PQ)

¹ Instituto de Ciencia Molecular, Universitat de València, Dr. Moliner 50, Burjassot, ES-46100 Valencia, Spain.

² Instituto de Química, Universidade de São Paulo. 05508-900, São Paulo, SP.

Key words: adenine, conical intersections, photochemistry.

A theoretical *ab initio* study at the CASPT2 level is reported on minimal energy reaction paths, states minima, transition states, reaction barriers, and conical intersections on the potential energy hypersurfaces of two tautomers of adenine: 9H- and 7H-adenine. The obtained results lead to a complete interpretation of the photophysics of adenine and derivatives both in jet-cooled conditions and in solution within a novel three-states model. The ultrafast subpicosecond fluorescence decay measured in adenine is attributed to the low-lying conical intersection $(gs/\pi\pi^* L_a)_{CI}$, reached from the initially populated $^1(\pi\pi^* L_a)$ state along a path which is found barrierless only in 9H-adenine, while for the 7H-tautomer an intermediate plateau corresponding to a NH_2 twisted conformation interferes the relaxation and explains the absence of ultrafast decay in 7-substituted compounds. A secondary picosecond decay is assigned to a path involving switches towards two other states, $^1(\pi\pi^* L_b)$ and $^1(n\pi^*)$, finally leading to another conical intersection with the ground state, $(gs/n\pi^*)$, with a perpendicular disposition of the amino group. The topology of the hypersurfaces and the states properties explain the absence of the secondary decay in 9-substituted adenines in water by the higher position of the $^1(n\pi^*)$ state and also that the $^1(\pi\pi^* L_b)$ state of 7H-adenine is responsible of the observed fluorescence in water. A detailed discussion comparing recent experimental and theoretical findings is performed. As for other nucleobases, the predominant role of a $\pi\pi^*$ -type state in the ultrafast deactivation of adenine is proved. (Spanish MEC, Universitat de València, European Science Foundation (ESF), FAPESP, CNPq).



Kely F. Souza¹ (IC), Rogério Custodio (PQ), Francisco B.T.Pessine (PQ),

* g016511@iqm.unicamp.br

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brasil.

Palavras-Chave: Piroxicam, Estrutura Molecular, Efeito de Solvente.

Piroxicam (PRX) é um fármaco anti-inflamatório não esteroide e analgésico muito eficiente, utilizado no tratamento de artrite reumática, entre outras doenças. Cerca de 1% dos pacientes sob tratamento com este fármaco apresentam reações de fotossensibilidade. O diagnóstico clínico sugere mecanismos de fotoalergia e/ou fototoxicidade, causados por absorção de radiação UVA e UVB. Na tentativa de obter mais informações sobre o comportamento deste fármaco, tem-se investigado seu comportamento fotofísico em solventes com diferentes polaridades, através de métodos ab initio e semi-empírico.

Uma característica importante do PRX é o tautomerismo ceto-enólico (Figura1). Realizou-se a otimização da geometria das duas espécies (ceto e enólica), através da rotação de 15 em 15°, dos ângulos diédricos formados entre os átomos C11, C14, C23 e O24 e entre O24, C23, N25 e C27, utilizando o método semi-empírico AM1. Construiu-se uma superfície de potencial para cada tautômero, de modo a encontrar suas geometrias mais estáveis. As estruturas mais estáveis foram submetidas a cálculos em nível Hartree-Fock/cep-31g** e B3LYP/cep-31g**. Possíveis intermediários e metabólitos do PRX estão sendo calculados.

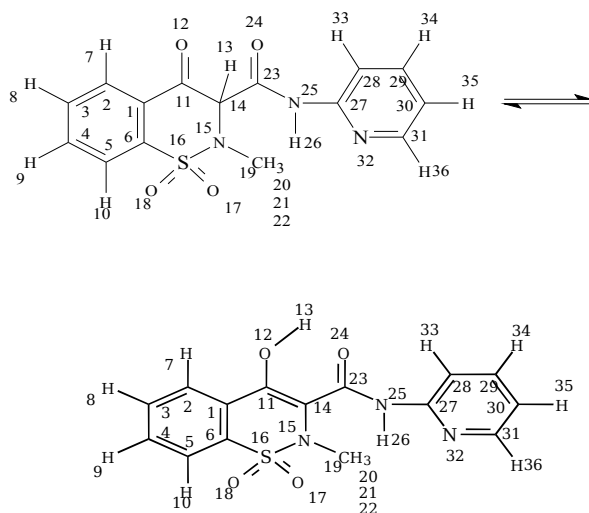


Figura 1. Estruturas do Piroxicam em equilíbrio ceto-enólico.

Os resultados semi-empíricos mostraram, para cada espécie, quatro estruturas mais estáveis. Para a forma ceto, tais estruturas apresentaram os seguintes valores de energia (em kcal): -42,98 (A), -40,66 (B), -40,34 (C) e -37,71 (D). Já na forma enólica, as quatro estruturas mais estáveis apresentaram valores menores de energia (em kcal): -44,11 (E), -44,11 (F), -42,86 (G) e -42,86 (H). A ligação de hidrogênio intramolecular existente na forma enólica parece ser a responsável por tal estabilização, proporcionando maior rigidez à molécula, diminuindo, assim, as perdas de energia por processos não radiativos e aumentando a fluorescência. Esta observação leva a crer que a forma enólica tem grande contribuição aos processos fotoalérgicos como gerador de possíveis metabólitos sensíveis à luz. Estudos sobre efeitos de solvente mostram que, devido ao seu menor momento de dipolo, a forma enólica é mais estável em solventes apolares, de modo que a forma ceto, tendo maior momento de dipolo, é mais estável em solventes polares. Pode-se, portanto, inferir que o solvente influencia fortemente a fluorescência do PRX, uma vez que afeta o equilíbrio ceto-enólico.

A superfície de potencial ilustra, também, a facilidade ou a dificuldade de converter um conformero em outro. Os resultados obtidos mostram, para a forma ceto, alta barreira de energia entre os conformeros C e D, ao passo que entre as estruturas A e B a barreira é menor. Já a forma enólica apresenta uma alta barreira entre as espécies G e H, sendo menor a barreira entre E e F, assim como entre E e G. Otimizações de geometria em nível Hartree-Fock já realizadas a partir das estruturas mais estáveis obtidas pelo método AM1 levam a estruturas semelhantes. Os resultados obtidos até o momento concordam com as estimativas em nível semi-empírico. Cálculos B3LYP obtidos até o momento apontam para os mesmos resultados (FAPESP, CNPq).

A new approach using the Relativistic Hamilton-Jacobi equation to evaluate the correct energy levels for Hydrogen atom

Daniel L. Nascimento¹ (PQ), Antonio L. A. Fonseca^{2*} (PQ)

¹*Dept. de Sistemas de Informação – FACEB
Ceilândia, DF, Brazil*

²*Instituto de Física, Universidade de Brasília, C.P. 04455
70919-970, Brasília, DF, Brazil*

*alaf@fis.unb.br

KeyWords: Relativistic Hamilton-Jacobi equation, Sommerfeld-like path integrals, Hydrogen atom.

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 has been recently used to describe chemical reaction dynamics, band edge for periodic potential and bound state of wave functions.

The aim of this work is to propose a model based on the classical theory of fields to study the atoms and molecule systems. This is done, by using the geometrical properties of the solutions, through a classical-like equation of motion.

Starting from the basic principles of the special relativity theory the model is developed by taking the interaction between two moving particles with the standing wave radiated from the particles in the four dimensional space-time. From the analysis of the possible modes of vibration of the interaction standing waves we obtain a Hamilton-Jacobi-like equation for the effective potentials of motion.

On the one hand we get solutions for this equation by Sommerfeld-like quantization conditions through action integrals. On the other hand, we show that the quantization of the motion is also derived from stability conditions concerning the interdependence between field and motion. From these conditions, an eigenvalue equation is derived from an improvement of the non relativistic variational method introduced by Schrödinger in 1926 .

These methods are applied to the standard hydrogen atom problem, yielding solutions of the equation of motion by action integrals and by solving the associated differential eigenvalue equation. Both sets of solutions reproduce the correct fine structure of the energy levels of the Hydrogen atom.

In conclusion, we show that this new approach allows to obtain a correct solution of the Hydrogen atom directly from the Hamilton-Jacobi equation of motion. This approach is a first step to be extended to more complex atomic and molecular problems.

Determination of electronic energies and the vibrational levels for the hetero-molecular ions HeH^{+2} , LiH^{+3} , and BeH^{+4} from the Hamilton-Jacobi equation

Jonathas A. Campos¹ (PG), Daniel L. Nascimento² (PQ), Deise T. Cavalcante¹ (IC), Antonio L. A. Fonseca¹ (PQ), Antonio O. C. Nunes¹ (PQ)

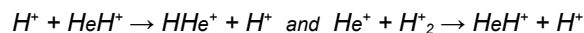
*alaf@fis.unb.br

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, C.P. 04455
70919-970, Brasília, DF, Brazil

²Dept. de Matemática, IE, Universidade de Brasília
70910-900, Brasília, DF, Brazil

Keywords: Hamilton-Jacobi equation, hetero-molecular ions, vibrational levels

It is well known for quite sometime that the HeH_2^{++} system occurs in mixed helium-hydrogen plasmas as well as in the stellar atmosphere plasmas where the reactions



occur. No stable HeH_2^{++} molecule is known, although HeH_2^+ may be stable.¹ The isoelectronic ions H_3^+ (strongly bound) and H_4^{++} (unstable) have been studied experimentally² and theoretically.^{3,4} On the other hand the dissociation of the molecular ions HeH_2^{++} , LiH^{+3} , and BeH^{+4} are also important to study the above quoted plasmas.

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 dynamics⁵, band edge for periodic potential⁶ and bound state of wave functions⁷. Here we applied this equation in association with the series established by Wind-Jaffe to hetero-molecular ions in order to calculate electronic energies and vibrational levels for several excited states. To that extent it is necessary to have the exact value of the electronic energy as a function of nuclear distance. In order to do the proposed calculations, it is important to know the excited states of these ions and to determine the exact value of the atomic energy and vibrational levels we started with an eigenvalue differential equation obtained from the Hamilton-Jacobi equation. To determine the solutions of this eigenvalue equation on the other hand we used the method developed by Hylleraas in association with the series established by Wind-Jaffe using the symbolic calculation, Maple codes, obtaining the electronic energy for all molecular orbitals. We found that the results obtained are in good agreement with those reported in the literature.

¹ R. D. Posusta, J.A. Haugen, and D. F. Zetik, J. Chem. Phys. **51**, 3343(1969).

² M. Saporoschenko, Phys. Rev. **139**, A349, (1965).

³ R. D. Posusta, and F. A. Matsen, J. Chem. Phys. **47**, 4795(1967).

⁴ H. Conroy and G. Malli, J. Chem. Phys. **50**, 5049(1969).

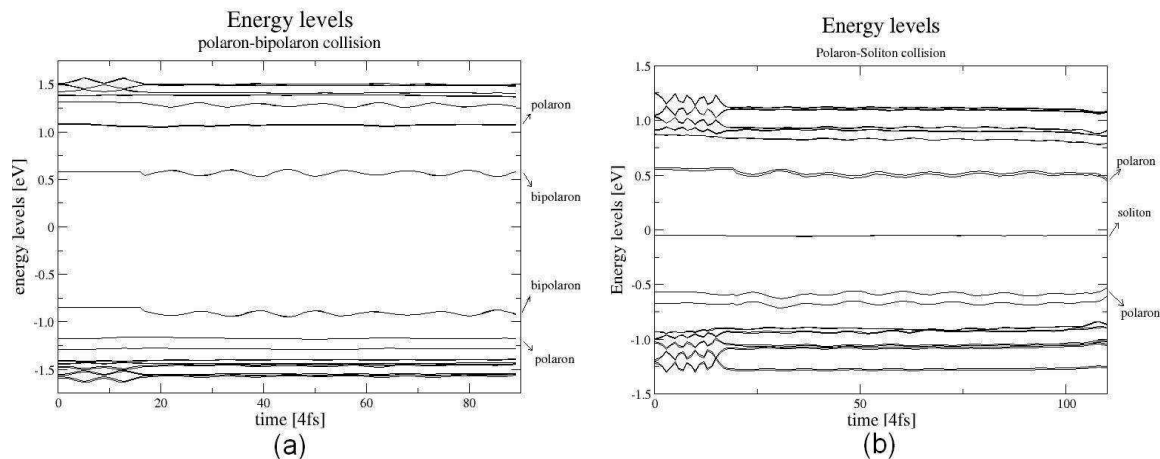
⁵ B. K. Dey, M. R. Janicki, P. W. Ayers, J. Chem. Phys. **121**, 6667 (2004)

⁶ S. S. Rajani, A. K. Kapoor, P. K. Panigrahi, Modern Phys. Lett. A **19**, 2047 (2004)

⁷ S. S. Rajani, A. K. Kapoor, P. K. Panigrahi, Modern Phys. Lett. A **19**,1457 (2004)

Palavras-Chaves: *polarons, conjugated polymers, time-dependent Hartree-Fock.*

Polarons are charge carriers generated by doping or photo-excitation in conjugated polymers. Polarons have charge $\pm e$ and spin $\pm 1/2$, responding to magnetic and electric fields simultaneously. Polarons are instable under the action of a strong electric field. The relative instability of polarons can change properties of conduction in conjugated polymers. In the present work we study the stability of polarons in polaron-soliton and polaron-bipolaron collisions. The study was made through numerical simulations. We use a Su, Schrieffer and Heeger (SSH) type Hamiltonian extended to include an external electric field, Coulomb interactions and impurity interactions. The Unrestricted Time dependent Hartree-Fock Approximation is considered. To perform the simulations, we initially find a fully self-consistent solution and then perform the time-evolution, using the time-dependent Schrödinger equation and the Euler-Lagrange equation. An electric field is used to move the defects in the polymeric chain. It is adiabatically turned on at $t=0$ and turned off at $t=60fs$. Analyzing the energy levels near the gap for the polaron-bipolaron collision (fig.1 (a)) we found that the band configuration did not significantly change due to this collision. The polaron-bipolaron collisions showed that polarons are quite stable under collisions with bipolarons. The energy levels near the gap of a polaron-soliton collision (fig.1(b)) did not change significantly, in the same way as the polaron-bipolaron collision. The systematic simulations have shown that polarons are very stable under collisions with different defects. In figures 1(a) and 1(b) the initial oscillation of the energy levels is due to the electric field.



Analyzing the chain configuration for polaron-bipolaron collisions we can see that the bipolaron mobility does not change with this kind of collision. In a polaron-bipolaron collision the bipolaron preserves its velocity while the polaron is reflected. This shows that the effective mass of a bipolarons is much bigger than the effective mass of a polaron. On the other hand, the polaron-soliton collisions show that solitons and polarons have a great linear momentum transfer. As a final consideration the polaron is very stable under collisions with different defects, but the collisions cause an increase of charge scattering in the polymeric chain. This scattering is greater in soliton-polaron collisions than in polaron-bipolaron collisions.

Ricardo M. Miranda (PG)¹ – rmiranda@ufpa.br, Luís S. M. da Silva (IC)¹,José C. Pinheiro (PQ)¹, Oswaldo Treu Filho (PQ)², Rogério T. Kondo (PQ)³, Adelino V. Godoy Netto (PG)², Regina C. G. Frem (PQ)², Antônio E. Mauro (PQ)²¹Laboratório de Química Teórica e Computacional, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará
CP 101101, 66075-110 Belém, PA, Brasil²Instituto de Química, UNESP, CP 335, 14800-900 Araraquara, SP, Brasil³Seção de Suporte, Centro de Informática de São Carlos, Universidade de São Paulo,

13560-970 São Carlos, SP, Brasil

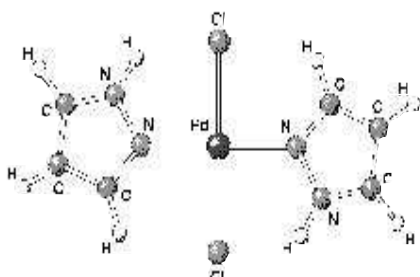
PALAVRAS CHAVES: espectro vibracional, B3LYP, $[\text{PdCl}_2(\text{HPz})_2]$

Compostos pirazólicos contendo metais de transição têm atraído interesse nos últimos anos devido ao seu potencial na elaboração de drogas antitumorais, cristais líquidos e catálise. Dentro do nosso esforço em estudar a química de coordenação e supra molecular, neste trabalho o espectro vibracional do composto $[\text{PdCl}_2(\text{HPz})_2]$ (Fig. 1) é estudado pela Teoria da Funcional Densidade (B3LYP). Conjuntos de bases atômicas desenvolvidos pela metodologia da coordenada geradora Hartree-Fock (MCGHF) são contraídos pelo esquema segmentado [6s/4s para H (²S), 20s12p/7s6p para C (³P) e N (⁴S), 27s17p/12s7p para Cl (²P) e 28s19p14d/12s8p6d para Pd (¹S)]. Após a adição de funções de polarização e difusas no Pd (f, s, p e d, respectivamente) são usados no cálculo das propriedades vibracionais de $[\text{PdCl}_2(\text{HPz})_2]$. A comparação entre os valores calculados e os dados experimentais obtidos em nosso laboratório (Tabela 1), mostra boa concordância para as frequências fundamentais. A baixa simetria do $[\text{PdCl}_2(\text{HPz})_2]$ aumenta a dificuldade para entender o espectro infravermelho. Alguns modos de vibração são combinações de duas ou mais vibrações distintas.

Tabela 1: Frequências teóricas e experimentais do $[\text{PdCl}_2(\text{HPz})_2]$.

Frequências (cm^{-1})		Descrição do modo vibracional	% Δ
Teórica	Experimental		
3436	3304	Vibração NH	+3,84
3238	3130	Vibração assimétrica CH	+3,33
1542	1516	Respiração do anel	+1,69
1505	1475	Deformação CH e NH no plano	+1,99
1431	1408	Deformação CH e NH no plano	+1,61
1153	1129	Vibração CN	+2,17
764	760	Deformação CH e NH fora do plano	+0,52
588	586	Deformação do anel fora do plano	+0,34

$$\Delta = \text{Teórico} - \text{Experimental}$$

**Fig. 1.** Geometria do $[\text{PdCl}_2(\text{HPz})_2]$.

Maria Aparecida Prado* (PG), João Batista Lopes Martins (PQ) e Edgardo García (PQ).

maprado@unb.br

Laboratório de Química Computacional, Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, Brasília, DF, 70904-970.

Palavras-Chaves: *metal, citosina, nucleobases*

A função biológica dos ácidos nucleicos (DNA e RNA) no armazenamento e transmissão da informação genética, além da catálise de diversos processos bioquímicos, está intimamente ligada à seqüência de nucleotídeos de suas moléculas, à sua estrutural tridimensional e ao movimento molecular. O papel de cátions metálicos na estabilização da estrutura e na definição da dinâmica dos ácidos nucleicos é de particular importância [1]. A interação metal-nucleobase é essencial para a estabilidade e função de vários tipos de ácidos nucleicos, incluindo tRNAs, ribozimas e desoxirribozimas. Em geral, cátions monovalentes interagem com os grupos fosfatos da molécula de DNA ou RNA, enquanto cátions divalentes podem interagir tanto com os grupos fosfatos quanto com as bases nitrogenadas. Neste trabalho, a energia de interação dos sistemas citosina-[Mg(OH)₂]₄²⁺ e citosina-[Mg(OH)₂]₆²⁺, com o magnésio hidratado posicionado em sítios conhecidos como sítios ativos de interação entre metal e citosina (Figura 1), foi caracterizada em diferentes níveis teóricos. As energias de interação e transferência de carga foram avaliadas utilizando-se HF e o método B3LYP que permitem avaliar a correlação eletrônica. Todos os cálculos foram realizados com o mesmo conjunto de função de base 6-31+G*. A escolha desses sistemas e dessa metodologia permite investigar o efeito do cátion na polarização e transferência de carga e, avaliar o efeito da água na estabilização do sistema metal-nucleobase. Para os complexos estudados, os mais estáveis foram aqueles nos quais o magnésio estava posicionado entre dois sítios de interação [2]. A análise dos efeitos de transferência de carga mostrou que estes efeitos têm um papel importante na energia de interação e, conseqüentemente, na estabilização do complexo. Os resultados da otimização da geometria (Tabela 1) mostram que para o complexo citosina-[Mg(OH)₂]₄²⁺ o mínimo encontra-se nas configurações B e C, que representam a interação entre Mg-N3-O2 (Figura 1 a), em acordo com o estimado por Lippert [2]. O complexo citosina-[Mg(OH)₂]₆²⁺ também mostrou se mais estável na interação Mg-N3-O2 (Figura 1 b).

Table 1- Parâmetros intermoleculares otimizados (em Å e deg) e energia de interação característica dos complexos otimizados (em kcal/mol), utilizando HF/6-31+G*.

		Parâmetros geométricos			Energia de interação ΔE_{int}^{HF}
		Mg-N3 ^a	Mg-O2 ^a	Mg-N3-O2 ^b	
citosina-[Mg(OH) ₂] ₄ ²⁺	A	5.1	3.4	33.7	-93.08
	B	2.3	2.0	53.0	-111.64
	C	2.3	2.0	53.0	-111.64
citosina-[Mg(OH) ₂] ₆ ²⁺	A	4.4	3.6	53.2	-62,89
	B	4.8	4.4	64.6	-46,42
	C	3.5	4.4	53.2	-62,77

^a distância, ^b ângulo



Figura 1 – Exemplos de geometrias estudadas: a) citosina-[Mg(OH)₂]₄²⁺ e b) citosina-[Mg(OH)₂]₆²⁺

1. Draper, D. E., *A guide to ions and RNA structure*, RNA, 3, 335-343, 2004
2. Lippert B., *Multiplicity of metal ion binding patterns to nucleobases*, Coordination Chemistry Reviews, 200-202, 487-516, 2000.

THEORETICAL INTERPRETATION OF THE INFRARED SPECTRUM OF THIOISONICOTINAMIDE

Marcos A. B. dos Santos¹(PG) - mbsantos@ufpa.br, José C. Pinheiro¹(PQ), Márcio S. Farias¹(PG), Fábio J. B. Cardoso¹(PG), Maycon S. Lobato¹(IC), Rodrigo A. de Souza²(IC), Regina C. G. Frem²(PQ), Antonio E. Mauro²(PQ), Rogério T. Kondo³(PQ).

¹Laboratório de Química Teórica e Computacional, Departamento de Química, Universidade Federal do Pará, CP 101101, 66085-110 Belém, PA, Amazônia, Brasil.

²Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, CP 335, 14800-900 Araraquara, SP, Brasil.

³Secção de Suporte, Centro de Informática de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970 São Carlos, SP, Brasil.

PALAVRAS-CHAVES: infrared spectrum, thioisonicotinamide, method GCHF

Gaussian basis set (27s19p) designed with aid of the generator coordinate HF (GCHF) method for S (³P) atom is contracted to [12s7p] by Dunning's scheme and, in combination with contracted Gaussian basis sets [5s] and [6s5p] for H(²S) and C(³P) atoms, respectively, reported in previous work (for the C atom, the basis set was enriched with d-polarization function), it is applied to perform theoretical interpretation of the Infrared spectrum of thioisonicotinamide. For the infrared spectrum on thioisonicotinamide, our theoretical results, at the B3LYP level, are compared with experimental values determinate by us. The results obtained in this report show that the used GCHF basis sets are a useful alternative for the theoretical interpretation of infrared spectrum of thioisonicotinamide and that GCHF method is an effective alternative to selection of basis sets for theoretical study of vibrational properties of that molecule.

CAPES, CNPq, FAPESP

Jorge F. de O. Filho (IC)*¹, Wallace D. Fragoso (PQ)², Marcelo Zaldini Hernandes (PQ)¹

jorgeferraz@gmail.com

¹ – LQTM, Depto. Ciências Farmacêuticas, UFPE, 50740-521, Recife-PE, Brasil

² – Depto. Química, UFPB, João Pessoa-PB, Brasil

keywords: MultiMOL, QSAR, SPA

MultiMOL constitutes part of the CAMOL package (presented in other abstract), responsible for the chemometric analysis of the molecular fields obtained with CAMOL program. The Drug design problem using QSAR models is a field of great interest in Medicinal Chemistry. One of the most useful applications is the construction of multivariate statistical models capable to establish correlations between the structures of the bioactive molecules and its biological activity (QSAR). In such a way, the chemometric multivariate techniques, mainly the regression ones, are very useful in this area of application.

The present work concerns the development of a software that provides the most common useful tools typically used in multivariate regressions. One of the advantages of this code is that it was written in C/C++, that make it very fast in comparison with other implementations and mathematical scripting languages. Some models with a large number of variables must require such computational performance. In order to test the reduction of the model's dimensionality, it was also used an algorithm for variable selection, Successive Projections Algorithm (SPA) [H. Martens; T. Naes; Multivariate Calibration, Wiley, London (1993)], to select the variables of the data set that present less collinearity. This iterative algorithm works by choosing a column (variable) of the data matrix and so projecting the remaining columns in a subspace orthogonal to the chosen one. After that, it determines the column with largest projection and repeats the same taking this column as the new reference. Thus, the columns of the original matrix are sorted in accordance with the collinearity between them. A well know set of steroids already studied by Gasteiger [J. Gasteiger *et al.*; JACS (1995) 117, 7769-7775] and others was used to generate a 3D-QSAR model for the CBG (Corticosteroid Binding Globulin) affinity (pk) of these molecules.

In order to verify the robustness and performance of the MultiMOL code, two data sets were used to build a regression model, comparing the MultiMOL with the Unscrambler programs. The first set, **A**, contains 29 samples (steroid molecules) and 1813 columns (variables obtained from the molecular fields calculated with CAMOL program – see other abstract with CAMOL program). The second set, **B**, has the same 29 samples, but with 26 columns (variables) with less collinearity that were chosen through the application of the SPA algorithm. A Principal Components Regression (PCR) with Full Cross-Validation (FCV) method, implemented in MultiMOL, was chosen for the comparison of the 2 sets (**A** and **B**). The values of Standard Error of Prediction (SEP) as function of the number of Principal Components (PC's) are listed below.

PC'	Unscrambl	MultiMO	Unscramble	MultiMO	PC'	Unscrambl	MultiMO	Unscramble	MultiMO
s	er (A)	L (A)	r (B)	L (B)	s	er (A)	L (A)	r (B)	L (B)
1	1.969	1.96928	2.993	2.99348	15	0.539	0.539198	0.822	0.821594
2	0.955	0.955044	1.469	1.4691	16	0.540	0.539588	0.796	0.796188
3	0.765	0.765083	1.129	1.12909	17	0.541	0.541386	0.765	0.765009
4	0.765	0.765128	1.150	1.15013	18	0.577	0.577336	1.117	1.11705
5	0.730	0.730244	1.222	1.22238	19	0.626	0.6261	0.988	0.987781
6	0.740	0.739652	1.299	1.29855	20	0.628	0.628056	0.827	0.827423
7	0.722	0.722343	1.108	1.10817	21	0.562	0.558424	0.910	0.910387
8	0.654	0.653587	1.134	1.13429	22	0.555	0.554798	0.988	0.987775
9	0.669	0.669013	1.169	1.1687	23	0.791	0.790549	3.745	3.74613
10	0.749	0.749494	1.051	1.05036	24	1.377	1.37696	4.116	4.11607
11	0.658	0.658491	1.051	1.03947	25	1.328	1.32761	2.581	2.58333
12	0.598	0.597834	1.036	1.03584	26	1.231	1.23124	3.576	3.5757
13	0.602	0.602214	0.961	0.960953	27	2.923	2.92435	---	---
14	0.618	0.618412	0.921	0.920808	28	3.252	3.25168	---	---

The table below shows the relative computational demand when the programs and sets are compared. It is important to stress that MultiMOL is about 5 times faster than the same method using Unscrambler and the reduction in dimensionality (set **B**) represents also a huge lowering in computational demand.

Program (set)	Unscrambler (A)	MultiMOL (A)	Unscrambler (B)	MultiMOL (B)
Computing Time	07m05s	01m03s	00m10s	00m01s

(CNPq, FACEPE)

AB INITIO PREDICTION OF THE KINETICS AND THE PRODUCTS RATIO IN THE S_N2 AND E2 REACTIONS OF FLUORIDE ION WITH 2-CLOROBUTANE IN DMSO SOLUTION

Josefredo R. Pliego Jr. (PQ)

josef@qmc.ufsc.br

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brazil

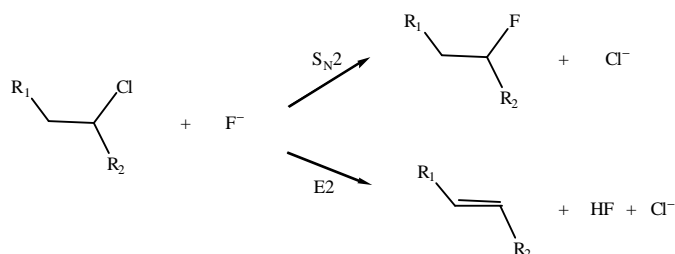
PALAVRAS-CHAVES: reaction mechanism, solvent effect, ab initio calculation.

Reaction of anions with alkyl halides usually leads to bimolecular nucleophilic substitution (S_N2) or bimolecular elimination (E2) reactions, as presented in scheme 1. These reactions are widely used in organic synthesis and industrial process. However, they are parallel reactions and in the E2 case, several different products can be generated. Thus, the ability of predicting the product ratio and designing catalysts able to control the reaction kinetics and outcome are very important goals.

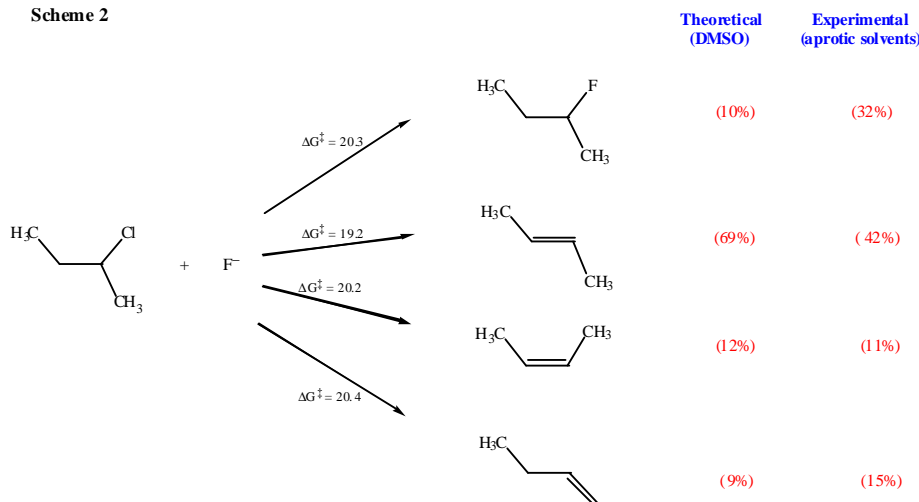
In this work, we have investigated the reaction of the fluoride ion with 2-chlorobutane using ab initio calculations. Geometry optimization was performed at B3LYP/6-31+G(d) level of theory. Accurate energies were obtained at the CCSD(T)/6-311+G(2df,2p) level, and the solvent effect was included through the PCM model using the Pliego and Riveros parametrization^{1,2} for the dimethyl sulfoxide solvent. All calculations were done with the Gamess and Gaussian 98 programs.

The activation free energies and the respective product ratio for each reaction channel are presented in scheme 2. Our results indicate that the S_N2 reaction is less important (10%) and three elimination products can be formed. The main product is the trans-2-butene (69%) while the cis-2-butene and 1-butene are formed in the ratio of 12% and 9%, respectively. Considering the high sensibility of the products ratio in relation to the ΔG^\ddagger , we can say our predictions are in excellent agreement with the experimental observations, presented at the scheme 2. More investigation is being performed at PCM/B3LYP/6-31+G(d) level for geometry.

Scheme 1



Scheme 2



1 - Pliego Jr., J. R.; Riveros, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 355, 543.

2 - Almerindo, G. I.; Tondo, D. W.; Pliego Jr., J. R. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 166

Profex/CNPq

Josefredo R. Pliego Jr. (PQ)*

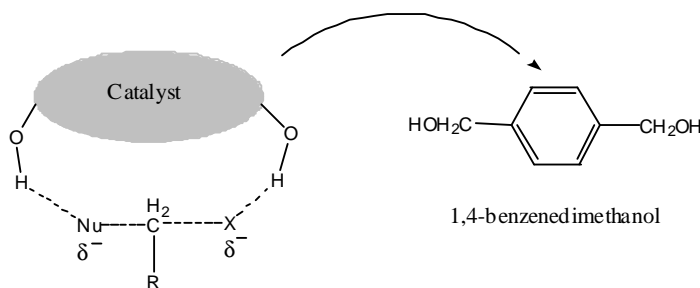
Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brazil

PALAVRAS-CHAVES: Organocatalysis, Solvent effect, ab initio calculation.

Bimolecular nucleophilic substitution reactions (S_N2) remain as very useful and widely used reaction class in organic chemistry. However, anion-molecule S_N2 reactions of the kind Nu⁻ + R-X → Nu-R + X⁻ are very slow in water and protic solvents and usually there are parallel elimination reactions in water due to action of OH⁻ ions. Thus, these reactions are usually performed in dipolar aprotic solvents such as dimethyl sulfoxide.

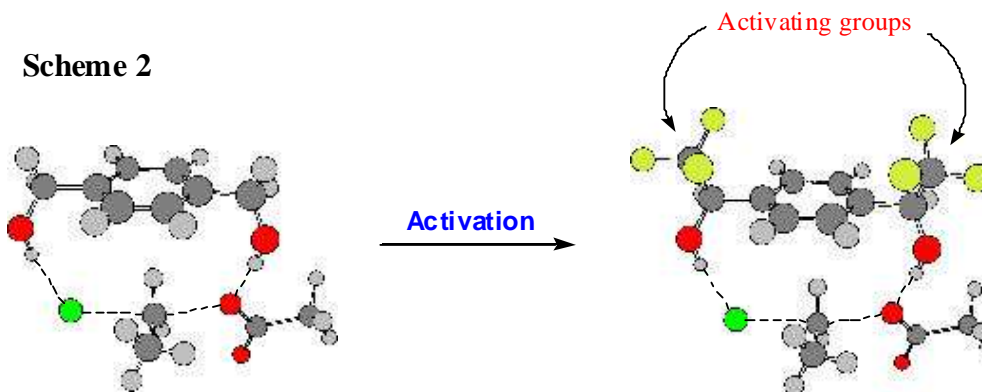
Recently, we have used ab initio calculations to develop a novel organocatalyst active on S_N2 reactions in dipolar aprotic solvents. The catalytic concept is based on the formation of selective two hydrogen bonds between the catalyst and the transition state, as presented in scheme 1. Our calculations have predicted that this species is able to accelerate S_N2 reactions by a factor of 1500 in DMSO solution^{1,2}.

Scheme 1



The aim of the present work is to design a new organocatalyst more active than 1,4-benzenedimethanol. Our idea was to activate the hydrogen bonds between catalyst and the S_N2 transition state by substituting one hydrogen atom of each -CH₂OH moiety by a -CF₃ group (scheme 2). This activated catalyst may be able to accelerate S_N2 reactions even in aqueous solution. Ab initio calculations at ONIOM(CCSD(T) : MP2) // HF level and including the solvent effect by the PCM model were done to test this idea. Our results show that while the 1,4-benzenedimethanol does not catalyze the CH₃COO⁻ + CH₃CH₂Cl S_N2 reaction in water solution, the new activated catalyst decreases the activation barrier by 4 kcal/mol. Therefore, this study provides an important step toward a green organocatalyst, which should make feasible S_N2 reactions in *water solution* using less harmful *alkyl chlorides*.

Scheme 2

1 - Pliego Jr., J. R.; *J. Mol. Catal. A* **2005**, *in press*.2 - Pliego Jr., J. R., *Br PI* 0403405-8. **2004**.* josef@qmc.ufsc.br
Profix/CNPq

Emílio Borges^{*†} (PG), Gilmar.G.Ferreira[†] (PG), João.P.Braga (PQ)[†], Jadson.C.Belchio[†] (PQ)

[†] Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas (ICEX) Universidade Federal de Minas Gerais .
*emiliob2005@yahoo.com.br

Key Words: Energy, Coriolis, Coupling.

Introduction

Theoretical studies have been conducted to address the understanding of vibration-rotation interaction (*Coriolis coupling*) in excited polyatomic molecules. The classical dynamics of a rigid bender model of H₂O was studied by Erza¹ and Frederick and McClelland². They further investigated the contribution of this type of coupling that play an important role for nonlinear resonances between vibrations and rotation. Clodius and Shirts studied the effect of Coriolis coupling on OH and OD stretch dynamics in H₂O and D₂O rotating in a plane³. Similarly, collisions of CO₂ molecules with rare gases are of great importance to analyze atmospheric phenomena⁴. Although there are several studies taking the latter system as a prototype, the Coriolis analysis has not been done for the particular case of CO₂ molecule in the collision process. In this work the semiclassical trajectory method is used to study Ar + CO₂ collisions. The change in internal energy of the CO₂ molecule was separated into vibrational, rotational and Coriolis components.

Results and Discussion

The potential energy surface was constructed as the sum of an intramolecular term corresponding to CO₂ and an intermolecular contribution due to the interaction of Ar and CO₂ molecule. The intramolecular potential is the same used by Suzukawa⁵ and the intermolecular contribution is modeled as a sum of atom-atom pair potentials used by Sevryuk and Billing⁶. Normal coordinates were used to propagate the equation of motions in cartesian coordinates. The molecule was initially assumed as non rotating and also taking into account the zero point energy. In addition, 2000 trajectories were computed for each initial condition. The importance of Coriolis coupling in the process of Ar and CO₂ collision is shown in figure 1. As observed when the collision energy increases, the *T-V* (*translational-vibrational*), *T-R* (*translational-rotational*) and *T-C* (*translational-Coriolis*) energies terms also increase.

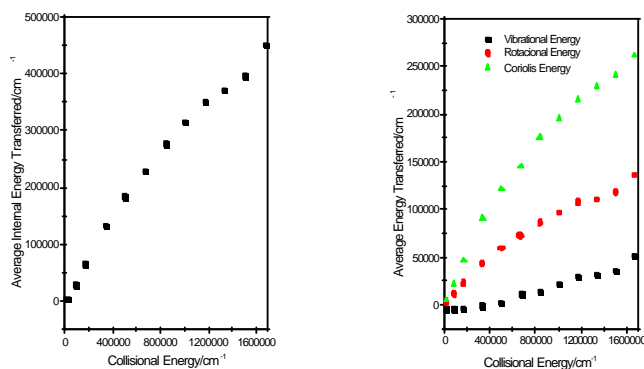


Figure 1. Average energy transferred per collision as a function of collision energy.

For each collision energy the *T-C* process seems to increase more rapidly than the *T-V* and *T-R* processes. Moreover, for all collision energies used in this study one can verify that the *T-C* energy transfer is the dominant process. Thus, this particular analysis on Ar+CO₂ collision showed that Coriolis coupling seems to be more important than *T-V* and *T-R*.

Acknowledgments

Financial Support: Capes, CNPq and FAPEMIG.

¹ G.S.Erza, *Chem.Phys.Lett.*, **1986**, 127, 462.

² J.H.Frederick,G.M.McClelland, *J.Chem.Phys.* **1986**,84,4347.

³ W.B.Clodius, R.B.Shirts, *J.Chem.Phys.* **1984**, 81,6244.

⁴ A.J.Misquita, R.Bukowski, K.Szalewicz,*J.Chem.Phys.* **1999**, 112, 12.

⁵ H.H.Suzukawa, M.Wolfsberg, *J.Chem.Phys.* **1978**, 68,455.

⁶ M.B.Sevryuk, G.D.Billing, *Chem.Phys.* **1994**, 185, 199.

Coriolis coupling effects on the rotational and vibrational energy transfer in Ar + H₂O collisions: Classical trajectory simulation.

Emílio Borges*¹ (PG), Gilmar.G.Ferreira¹ (PG), João.P.Braga (PQ)¹, Jadson.C.Belchior¹ (PQ)

¹ Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas (ICEx) Universidade Federal de Minas Gerais. *emilio2005@yahoo.com.br

Key Words: Coriolis, Vibration, Rotation.

Introduction

The importance of Coriolis coupling in intramolecular vibrational randomization and others aspects of spectroscopy by mixing rotational-vibrational states is quite well documented. Coriolis coupling causes energy to flow between two or more vibrational modes due to the molecular rotation. Energy flow between harmonic vibrational modes has been very well studied¹. Uzer *et al*² investigated the couplings between two anharmonic normal modes in a linear triatomic molecule by mapping the problem onto a hindered rotor representation. Trajectory calculations of the collisional relaxation of H₂O by Ar were previously studied by Stace and Murrell³, by Hase *et al*⁴ and more recently by Coronado *et al*⁵. However, there are no information about the Coriolis influence in the energy transfer of this system. In this work, the analysis of change in internal energy of the H₂O molecule was separated into the vibrational, rotational and Coriolis components.

Results and Discussion

The potential energy surface was constructed as the sum of an intramolecular term corresponding to H₂O and an intermolecular contribution due to the interaction Ar-H₂O. The intramolecular potential is the same used by Coronado which was constructed as the addition of a Morse potential that describes the O-H stretching motions and a quadratic harmonic potential for the bending mode. The intermolecular potential was represented as the sum of atom-atom pair potentials. The Ar-H pair surface proposed by Tang *et al*⁶ and the Ar-O pair surface used by Billing *et al*⁷ were used in this work. Normal coordinates were used to propagate the equation of motions in cartesian coordinates. The molecule was initially set up non rotating and its vibrational energy equal to 50 Kcal/mol. A total of 2000 trajectories were computed for each initial condition.

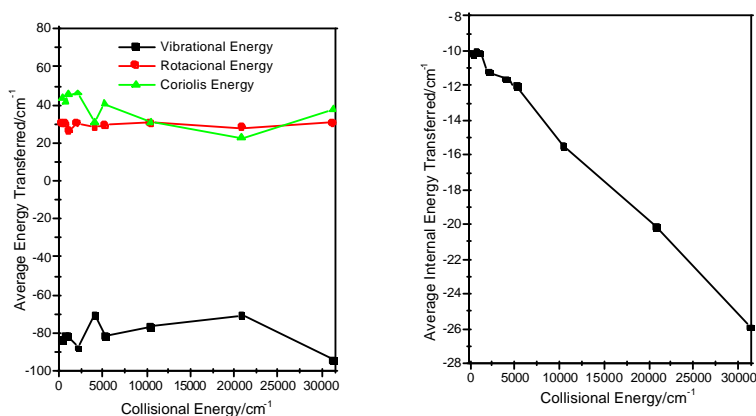


Figure 1. Average energy transferred per collision as a function of collisional energy.

Figure 1 presents the average energy transferred. These results show that the Coriolis contribution is a complex term that has a great influence to the energy flow between vibration and the rotational components. Furthermore, when the average Coriolis energy transferred is higher, the average vibrational energy is lower in a symmetrical way. According to these results it seems that the Coriolis term plays an important role in the energy transfer process and this has not been investigated in details before.

Acknowledgments

Financial Support: Capes, CNPq and FAPEMIG

¹ H.H.Nielsen, *Phys.Rev.* **1939**, 55, 289.

² T.Uzer, G.A.Natanson, J.T.Hynes, *Chem.Phys.Lett.* **1985**, 12, 122.

³ A.J.Stace, J.N.Murrell, *J.Chem..Phys.* **1978**, 68,3028.

⁴ W.L.Hase, N.Date, L.B.Bhuiyan, J.D.Buckowsky *J. Phys. Chem.* **1985**, 89,2502.

⁵ E.A.Coronado, G.F.Velardez, J.C.Ferrero, *J.Phys.Chem.* **1999**, 103, 5409.

⁶ K.T.Tang, J.P.Toennies, *Chem.Phys.* **1991**, 156, 413.

⁷ M.B.Sevryuk, G.D.Billing, *Chem.Phys.* **1994**, 185, 199.

Stochastic and classical dynamics simulations of Ar_n clusters

Gilmar G. Ferreira ^{*1} (PG), Emilio Borges ¹ (PG), João P. Braga (PQ) ¹, Jadson C. Belchior ¹ (PQ)
 1– Departamento de Química – ICEx – UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS – UFMG
 *gilmar@fluor.qui.ufmg.br

Keywords: Stochastic, Dynamics, Clusters.

Introduction

Clusters are aggregates of atoms or molecules containing three to thousand of particles. They may consist of identical atoms, or molecules, of two or more different species. These types of systems play a central position between molecular models and condensed matter and constitute a new type of material which may have distinct properties¹. Hence, the structure analysis is essential for understanding all aspects of chemical and physical behavior¹ of clusters. The atomic and molecular cluster structures have been studied experimentally and theoretically in the last decades and several approaches have been proposed to analyze these systems¹⁻³. In this work, the classical dynamics method is used to perform the global optimization of Ar_n ($2 \leq n \leq 20$) clusters.

Computational details

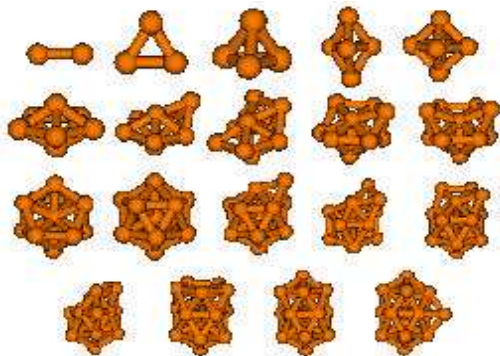
The atomic system was modeled by using the Aziz⁴ potential for the Ar-Ar interactions. In the first step, one argon atom is centered into a cubic box with length equal to 20 angstroms. Several positions are randomly generated around the molecule and the total potential energy is calculated for each new configuration. The corresponding coordinates that are used to calculate the total energy of the structure define the system nearby the lowest minimum (local minimum) in the energy surface. These coordinates are used as the initial condition for integrating Hamilton's equations.

The structure we found after integration is saved and it can be defined as the most stable configuration for that number n of argon atoms used. The atomic positions of this structure are now used as initial condition for the next structure, Ar_{n+1} and then the process restarts.

Results and discussion

The stability of all species determined ($n=20$) was investigated by using the Aziz potential. The total dissociation energy increases linearly as the cluster size increases. The second energy differences show peaks for n equal to 4, 7, 9, 13, 15 e 19 as also previously found. These numbers determine the most stable structures that correspond to the magic numbers [3]. Some of the structures and energies of Ar_n clusters for the Aziz potential are presented in Table 1 and Figure 1.

Table 1. Global Minimum for the Ar_n ($2 \leq n \leq 20$) system obtained in this work (a). In the second column (b), the Cambridge results⁵.



n	E_e/eV (a)	E_e/eV (b)	n	E_e/eV (a)	E_e/eV (b)
2	0.012343	0.0123	12	-0.477453	-0.4774
3	-0.037030	-0.0370	13	-1.533519	-0.7295
4	-0.074030	-0.0741	14	-1.574736	-0.5748
5	-0.111974	-0.1120	15	-0.627727	-0.6277
6	0.154939	0.1549	16	-0.680515	-0.6805
7	-0.206676	-0.2067	17	-0.733318	-0.7333
8	-0.267332	-0.2673	18	-0.783871	-0.7840
9	-0.292927	-0.2929	19	-1.866923	-0.8669
10	-0.344329	-0.3443	20	-0.919188	0.9192
11	-0.395870	-0.3959			

Figure 1. Structures for the Ar_n ($2 \leq n \leq 20$) system modeled by Aziz (Ar-Ar) potential.

Conclusions

The present work dealt with the use of classical dynamics to determine global minima. The Ar_n ($2 \leq n \leq 20$) system was taken as test case and it was modeled using the Aziz potential for describing the Ar-Ar interaction. The global minimum and the structures we have found in this work are in quantitative agreement with the results in the literature [3].

Acknowledgements

The authors are grateful to CAPES, CNPq and FAPEMIG for the financial support.

¹ Doye, Jonathan P. K. et al. *New J. of Chem.* **22**, 733 (1998).

² Roy L., et al, *J. chem. phys.* **116**, 1536 (2002).

³ Naukin, F. Y. et al. *Comp. Phys. Commun.* **145**, 141 (2002).

⁴ Aziz, Ronald A. *J. Chem. Phys.* **99**, 4518 (1993).

⁵ Wales, D. J. et al. *The Cambridge cluster Database* - URL: www.brian.ch.cam.ac.uk.

Classical dynamic simulations of Ar_nCl_2 ($2 \leq n \leq 30$) clustersGilmar G. Ferreira ^{*1} (PG), Emílio Borges ¹ (PG), João P. Braga (PQ) ¹, Jadson C. Belchior ¹ (PQ)¹– Departamento de Química – ICEX – UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS – UFMG^{*}gilmar@fluor.qui.ufmg.br

Keywords: Energy, Dynamics, Clusters.

Introduction

Studies of atom-diatomic van der waals complexes allow considerable insight to be gained into the nature of intermolecular forces. These weakly bounded clusters serve as prototypical systems to study a variety of interesting chemical phenomena that provides a detailed understanding of the gas phase and the much more qualitative characterization of liquids. In the last decades several approach methods were proposed to analyze this systems¹⁻³. Clusters occupy a central position in molecular models and condensed matter and constitute a new type of material which may have distinct properties¹. Therefore, the structures are essential for understanding all aspects of chemical and physical behavior¹ of clusters. In this work, the Ar_nCl_2 ($2 \leq n \leq 30$) system was studied through classical dynamics method to perform the global optimization structures.

Computational details

The molecular system was modeled by using the Lennard-Jones⁴ (Ar-Ar), MSV⁵ (Cl-Ar) and Morse (Cl-Cl) potentials. The Aziz⁶ potential was used for the Ar-Ar interactions in a second analysis.

In the first moment, the Cl_2 molecule was centered into a cubic box with length equal to 20 angstroms. Several test positions were randomly generated around the molecule and the total potential energy was calculated for each new configuration in the Markov Chain. The coordinates which make the total energy of the structure to be in the nearest low minimum (local minimum) are integrated in time.

The structure founded after integration is saved and it was the most stable for that number n of argon atoms used (global minimum). The atoms positions of this structure are now used as initial condition for the next structure running, $Ar_{n+1}Cl_2$ when the process restarts. The structures and global minimum for this system are obtained.

Results and discursion

The energy of the *T-shaped* configuration is lower than the *L-shaped* and the structure is more stable as a consequence. The structures for the Ar_nCl_2 ($2 \leq n \leq 30$) founded using the Lennard-Jones potential for Ar-Ar interaction show that the argon atoms are closer to the Cl_2 molecule than the observed in the structures modeled by the Aziz potential. Analyze of this potential curves showed differences in the energy well. The total dissociation energy monotonically increases with size, while the atomic binding energy exhibits peaks. The peaks were found for n equal to 6, 8, 12, 16, 18, 22, 25, and 28. The energy differences using the Lennard-Jones potential show the "magic numbers" for the system studied. The Aziz potential agree with the data in literature for the Ar_n system, but, when molecular structures for Ar_nCl_2 were modeled using this potential an argon atoms ring is found around the Cl_2 molecule. Some of the structures of Ar_nCl_2 for the Ar-Ar Lennard-Jones interaction are listed in figure I.

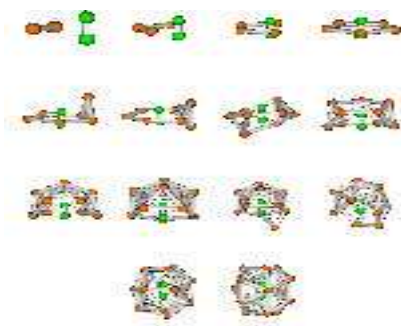


Figure I. Structures for the Ar_nCl_2 ($2 < n < 15$) system modeled by Morse (Cl-Cl), MSV (Ar-Cl) and Lennard-Jones (Ar-Ar) potentials.

Conclusions

The Ar_nCl_2 ($2 \leq n \leq 30$) system was modeled using the LJ / Aziz potentials for describe the interaction Ar-Ar. We found good structures using the Lennard-Jones potential. Moreover, a new parameterization is needed to describe correctly this molecular system.

Acknowledgements

The authors are grateful to CAPES, CNPq and FAPEMIG for the financial support.

¹ Doye, Jonathan P. K. et al. *New J. of Chem.* **22**, 733 (1998).

² Roy L., et al, *J. chem. phys.* **116**, 1536 (2002).

³ Naukin, F. Y. et al. *Comp. Phys. Commun.* **145**, 141 (2002).

⁴ Bergsma, John P.V. et al, *Chem. Phys. Letters* **123**, 394 (1986).

⁵ Aquilanti, V. et al, *J. Phys. Chem.* **97**, 2063 (1993).

⁶ Aziz, Ronald A. *J. Chem. Phys.* **99**, 4518 (1993).

ESTUDO TEÓRICO DE PRODUTOS NATURAIS COM ATIVIDADE ANTIULCEROGÊNICA

DAVI DO S. B. BRASIL (PG); RAFAEL Y. O. MOREIRA (PG); ADOLFO H. MÜLLER (PQ); CLÁUDIO N. ALVES (PQ).

e-mail: davibb@ufpa.br

Curso de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará.

Palavras-chaves: Aparisthmano, RMN, DFT.

Aparisthmano (**Figura 1**) é um diterpeno clerodânico isolado da espécie vegetal *Aparisthmium cordatum* (Juss.) Bail., conhecida no Estado do Pará como “Ariquena Queimosa”, nativa da região norte do Brasil, pertencente à família Euphorbiaceae¹. Essa substância apresenta expressiva atividade antiulcerogênica, ao nível da cimetidina (Tagamet[®]), medicamento utilizado para combater úlceras provocadas por estresse². Neste trabalho, utilizaram-se métodos teóricos para estudar diterpenos obtidos de produtos naturais da Amazônia com atividade antiulcerogênica. Inicialmente foi realizada uma análise conformacional com o método semi-empírico PM3. A geometria mais estável obtida foi reotimizada 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 foram realizados para confirmação do ponto estacionário. Na Tabela 1 são mostrados alguns valores de comprimento de ligação e ângulos de ligação obtidos com o método B3LYP/6-31G** e também resultados de difração de Raios-X (ver **Figuras 1 e 2**). Estes resultados mostram que a metodologia empregada pode ser utilizada no estudo de geometria de diterpenos obtidos de produtos naturais cujas estruturas cristalográficas ainda não foram elucidadas. Cálculos de RMN, para a geometria obtida no vácuo com o método *ab initio* HF/6-311+G(2d,p), foram realizados e os resultados mostram boa concordância com os dados experimentais (Tabela 2).

Tabela 1. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°), com desvio estimado entre parênteses.

Ligação	Experimental ¹	Teórico	Ângulo	Experimental ¹	Teórico
O1-C19	1,329 (9)	1,340	C11-C12-C13	118,0 (8)	116,6
O1-C21	1,440 (9)	1,430	C9-C11-C12	119,2 (6)	120,3
O4-C12	1,219 (11)	1,220	C4-C19-O2	123,4 (7)	122,9
C11-C12	1,524 (12)	1,520	C19-O1-C21	116,7 (6)	115,3



Figura 1. Estrutura Cristalográfica. **Figura 2. Estrutura obtida com o método B3LYP/6-31G**.**

Tabela 2. Dados teóricos e experimentais de RMN ¹H e ¹³C para Aparisthmano.

Posição	¹³ C (teor.)	¹³ C (exp.)	Resíduo	¹ H (teor.)	¹ H (exp.)	Resíduo
4	133,4	131,5	-1,9	-	-	-
14	111,8	108,7	-3,1	7,02	6,73	-0,29
17	12,6	16,9	4,3	0,42	0,88	0,46
20	12,0	16,5	4,5	0,49	0,86	0,37

1. MÜLLER, A. H., OSTER, C. B., SHUCKMANN, W. K., BARTL, H.; A seven-membered ring diterpenoid from *Aparisthmium cordatum*. *Phytochemistry* **25** (6): 1415-1417, 1986.

2. HIRUMA-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.; Gastroprotective effect of aparisthmano, a diterpene isolated from *Aparisthmium cordatum*, on experimental gastric ulcer in rats and mice. *Phytomedicine* **8** (2): 94-100, 2001.

Jerônimo L. Silva (PG)¹, Isaque G. Medeiros (IC)¹, Cláudio N. Alves (PQ)¹

lameira@ufpa.br

¹Campus Universitário do Guamá, Rua Augusto Côrrea, 01 CEP 66075-110 - Caixa postal 479
PABX +55 91 3183-2121 - Belém - Pará - Brasil

Palavras-chave: flavonóides, qsar, antioxidante.

Os flavonóides são substâncias naturais presentes em inúmeras plantas. Estudos em derivados de flavonóides têm mostrado uma larga escala de ações biológicas, tais como, as atividades antibactericida, antiviral, antiinflamatória, anticancerígena e antialérgica. Esses compostos apresentam também propriedade antioxidante, pois reagem com radicais livres, que provavelmente podem está relacionados com diversas doenças. O mecanismo de ação possivelmente envolve a supressão da formação de espécies reativas como o radical oxigênio, ou pode está relacionado com a inibição de enzimas envolvidas na produção de radicais livres ou ainda com a quelação com elementos traços.

Para um grupo de dezoito flavonóides, que apresentaram ação antioxidante quando testados experimentalmente *in vitro* (Paola Montoro, *Food Chemistry* vol.92 p.349-355, 2005), foram realizados cálculos semi-empíricos (AM1) para otimizar as estruturas. A partir das estruturas otimizadas obteve-se um conjunto de propriedades físico-químicas, tais como: HOMO, LUMO, eletronegatividade, dureza, moleza e cargas de Mülliken. A eletronegatividade, a dureza e a moleza foram calculadas a partir da energia dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO. A estrutura base dos flavonóides estudados é mostrada na Figura 1.

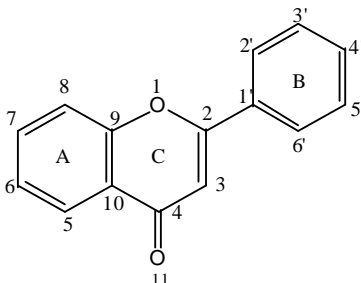


Figura 1. Estrutura base dos Flavonóides

De posse das propriedades obtidas realizou-se um estudo estatístico, com intuito de encontrar as propriedades que explicam melhor a atividade antioxidante desses compostos. Esperava-se que o HOMO, análogo ao potencial de ionização, fosse uma delas, pois a atividade antioxidante de uma espécie pode está relacionada com a facilidade da mesma em perder um elétron. Entretanto, as propriedades que melhor se correlacionaram com a ação antioxidante do grupo de compostos estudados foram as cargas de Mülliken sobre os átomos de carbonos 5 e 6 e o átomo de oxigênio 11. O modelo encontrado é mostrado na equação 1, onde Q5, Q6 e Q11, representam a carga sobre os átomos 5, 6 e 11, respectivamente. Esses resultados podem ajudar a elucidar o mecanismo de ação desses compostos, entretanto, o modelo encontrado ainda não é definitivo e pode ser melhorado com a inclusão de mais moléculas, e com o uso do método da Teoria do Funcional de Densidade para otimizar as estruturas.

$$\log IC_{50} = -6,63 - 0,46Q5 - 0,58Q6 - 0,68Q11 \quad (1)$$

$$R^2 = 0,62 \quad F = 6,60 \quad Q^2 = 0,53 \quad s = 0,22$$

(UFPA, CNPq)

ESTUDO TEÓRICO DA GEOMETRIA E RMN DA JULOCROTINA, UM POTENTE AGENTE ANTI-LEISHMANICIDA

Rafael Y. O. Moreira¹ (PG); Davi do S. B. Brasil¹ (PG); Lourivaldo da S. Santos¹ (PG); Giselle M. S. P. Guilhon¹ (PQ); Cláudio N. Alves¹ (PQ); Regina H. de A. Santos² (PQ)
e-mail: okada@ufpa.br

¹Campus Universitário do Guamá, Rua Augusto Côrrea, 01 CEP 66075-110 - Caixa postal 479 PABX +55 91183-2121-Belém-Pará-Brasil, ²IQSC –USP, São Carlos-SP Brazil

Palavras-chaves: Julocrotina, glutarimida, DFT.

Julocrotina (**Figura 1**) é um alcalóide glutarimídico isolado da espécie vegetal *Croton pullei* var. *glabior*. (Euphorbiaceae). Essa substância apresenta expressiva atividade anti-leishmanicida.

Neste trabalho utilizaram-se métodos teóricos para estudar alcalóides obtidos de produtos naturais da Amazônia com atividade anti-leishmanicida. Inicialmente foi realizada uma análise conformacional com o método semi-empírico PM3. A geometria mais estável obtida foi reotimizada com o método DFT tendo como funcional híbrido B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31G(d,p). Cálculos de freqüências dos modos normais de vibração foram realizados para confirmação do ponto estacionário. Na Tabela 1 são mostrados alguns valores de ângulos de diedros obtidos com o método DFT/B3LYP/6-31G(d,p) e também resultados de difração de Raios-X (ver também **Figuras 1 e 2**). Estes resultados mostram que a metodologia empregada pode ser utilizada no estudo de geometria de alcalóides obtidos de produtos naturais cujas estruturas cristalográficas ainda não foram elucidadas. Cálculos de RMN, para a geometria obtida no vácuo, foram realizados com o método *ab initio* HF/6-311+G(2d,p) e os resultados mostram uma concordância com os resultados experimentais (ver Tabela 2).

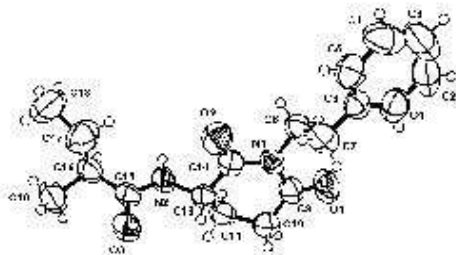
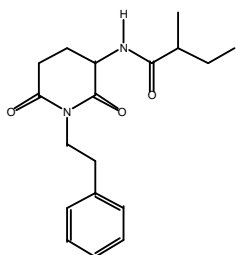


Figura 1. Estrutura cristalográfica.

Figura 2. Estrutura obtida com o método B3LYP/6-31G**.

Tabela 1. Dados teóricos e experimentais de difração de raios-X para a Julocrotina.

Dados estruturais	B3LYP/6-31G(d,p)	Estrutura cristalina
Ângulos diedros		
C6-C7-C8-N1	179,3	168,8
C14-C13-N2-H(N2)	-3,5	59,6
C7-C8-N1-C14	88,4	91,0

Tabela 2. Dados teóricos e experimentais de RMN ¹H e ¹³C para a Julocrotina.

Posição	¹³ C		Resíduo	¹ H		Resíduo
	(calc.)	(obser.)		(calc.)	(obser.)	
N2	-	-	-	6,06	6,30	0,24
C13	45,5	51,2	5,73	3,63	4,48	0,85
C7	38,6	41,6	3,00	3,53	4,00	0,47
C16	38,3	42,9	4,61	1,41	2,21	0,80

Inibidores da enzima acetilcolinesterase (AChE): Interação fármaco-receptor.

Erica Cristina Moreno Nascimento*(IC)¹, João Batista Lopes Martins (PQ)¹, Maria Lucília dos Santos (PQ)¹, Luiz Antônio Soares Romeiro (PQ)²

*ericacristina@yahoo.com

1-Universidade de Brasília, Instituto de Química, Laboratório de Química Computacional, Caixa Postal 4478, CEP 70904-970, Brasília-DF Brasil. 2-Universidade Católica de Brasília, QS 07 Lote 01 EPTC Águas Claras, CEP 72022-900, Brasília-DF.

Palavras-Chaves: Acetilcolinesterase, inibidores, modelagem

Resumo: O Mal de Alzheimer consiste em um distúrbio neurodegenerativo caracterizado histopatologicamente pela presença de placas senis, acúmulos estéricos da proteína β -amilóide. Um possível tratamento para esta neuropatia é a restauração do nível de acetilcolina (ACh), neurotransmissor encontrado em baixas concentrações no cérebro de pacientes portadores da doença de Alzheimer, através da inibição reversível da enzima acetilcolinesterase (AChE), responsável pela hidrólise da acetilcolina. Foram estudados cinco compostos com perfil anticolinesterásico, que apresentam resultados promissores para o tratamento da doença de Alzheimer: donepezil, tacrina, fisostigmina, galantamina e o dímero da tacrina¹. Foram utilizados métodos semi-empíricos para o estudo destes compostos, bem como os resíduos da acetilcolinesterase Ser200, Glu327 e His440, visando a determinação de parâmetros para interação fármaco-receptor.

Sabe-se que a AChE tem um canyon, o Gorge, por onde passam as substâncias que potencialmente interagem com ela². Otimizamos as geometria das estruturas das drogas inibidoras e das estruturas dos resíduos Ser200, Glu327 e His440(Figura 1), linha de maior interação fármaco-receptor.

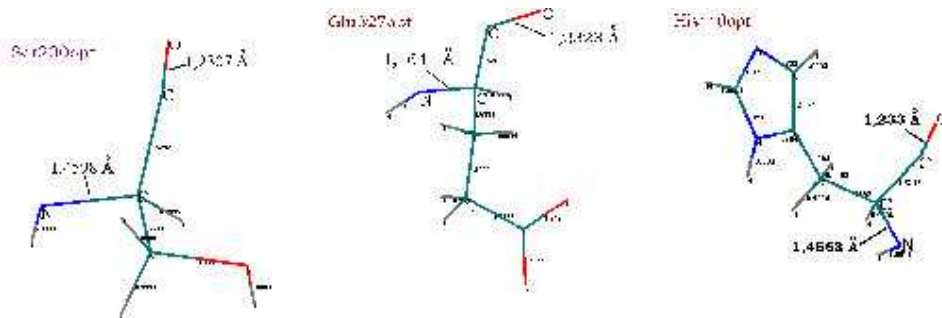


Figura 1.

Para os cálculos de otimização da geometria dos compostos em estudo utilizamos os métodos semi-empíricos AM1 e PM3 nos programas TITAN[®] 1.0.1, Gaussian[®] 98 e HyperChem[®] 5.1.

Os resultados preliminares de otimização das estruturas dos resíduos para distância das ligações C-O e C-N são, respectivamente: Ser200 - 1,2307 Å e 1,4598 Å; Glu327 - 1,2323 Å e 1,4644 Å; His440 - 1,2330 Å e 1,4568 Å, apresentando boa concordância com os dados cristalográficos: Ser200 - 1,2309 Å e 1,4587 Å; Glu327 - 1,2320 Å e 1,4643 Å; His440 - 1,2329 Å e 1,4570 Å.

Agradecimentos: CNPq, Funpe/UnB, FINATEC.

1. Mizutani, M.Y.; Itai, A. Efficient Method for High-Throughput Virtual Screening Based on Flexible Docking Discovery of Novel Acetylcholinesterase Inhibitors. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 4818-4828.
2. Sussman, J.L.; Harel, M.; Silman, I.; Axelsen, P. H. Structure and Dynamics of the Active Site Gorge of Acetylcholinesterase: Synergistic use of Molecular Dynamics Simulations and X-ray Crystallography. *Protein Science.* **1994**, *3*, 188-197.

Edson B. da Costa (PG)¹ edcosta@ufpa.br, José C. Pinheiro (PQ)¹, Marcio S. Farias (PG)¹, Fabio S. Gil (PG)¹, Raimundo D. P. Ferreira (PG)¹, Oswaldo Treu Filho (PQ)², Rogério T. Kondo (PQ)³, Rodrigo A. de Souza (PG)², Vania. M. Nogueira (PQ)², Antonio E. Mauro (PQ)²

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

²Instituto de Química, UNESP, CP 335, 14800-900 Araraquara, SP, Brasil

³Seção de Suporte, Centro de Informática de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970 São Carlos, SP, Brasil

PALAVRAS CHAVES: conjunto de bases, espectro infravermelho, Isonicotinamida

O Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock foi usado para desenvolver um conjunto de base gaussiana (21s) para o átomo de H e (22s14p) para os átomos de C, N e O. Esses conjuntos de bases foram posteriormente contraídos para [5s] e [6s5p]. Para avaliação da qualidade do conjunto de bases contraídas nos cálculos moleculares, nos realizamos cálculos de energia total e orbital (HOMO e HOMO-1) na aproximação HF-Roothaan para a molécula estudada. Os resultados obtidos com os conjuntos de bases contraídos [5s/6s5p] são comparados com valores obtidos com os nossos conjuntos de base (21s/22s14p) e com aqueles obtidos com os conjuntos de bases da literatura D95, 6-31G e 6-311G. Foi adicionada uma função de polarização d no conjunto de base contraída [6s5p] para o átomo de C que foi usado, em combinação com os conjuntos de bases para os átomos de H, N e O, no estudo do espectro infravermelho da Isonicotinamida (Figura 1). Os cálculos foram feitos com o Método B3LYP e quando comparados com os correspondentes dados experimentais obtidos no nosso laboratório apresentam percentagens de desvios em geral menores de dez por cento (Tabela 1).

Tabela 1. Comparação das freqüências (cm⁻¹) teóricas com os dados experimentais.

Freq.	Descrição de alguns modos normais de vibração da molécula							
	v(N-H)	v(C=O)	v(C=C)	v(C-N)	v(C-CONH ₂)	φ (ring breathing)	v(N-H) ^{out of plane}	δ(N-H)
Teor	3691	1703	1624	1376	1150	1000	858	470
Exp.	3371	1666	1547	1404	1124	993	852	415
%Δ	+8,67	+2,17	+4,74	-2,03	+2,26	+0,70	+0,70	+11,7

Δ = valores teóricos – dados experimentais

Os resultados deste trabalho mostram que conjuntos de bases CGHF são uma efetiva alternativa para investigar propriedades vibracionais da molécula de Isonicotinamida.

(FAPESP, CNPQ)

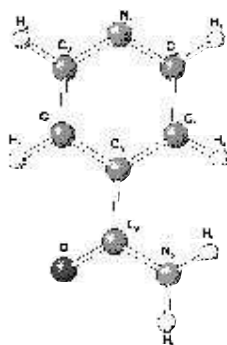


Figura 1. Geometria da Isonicotinamida.

Fábio dos Santos Gil¹ (PG)- fabiogil@ufpa.br, José C. Pinheiro¹(PQ), Jardel P. Barbosa¹(PG), Márcio S. Farias¹ (PG), Rildo C. Farias¹ (PG), Marcos A. B. dos Santos¹ (PG), Cleilson C. dos Santos¹ (PG), Fábio A. M. de Lira¹ (PG), Antonio F. de Figueredo¹ (PG), Oswaldo Treu Filho²(PQ), Rogério T. Kondo³(PQ).

¹ Laboratório de Química Teórica e Computacional, Departamento de Química,
Universidade Federal do Pará, CP 101101, 66085-110 Belém, PA, Amazônia, Brasil

²Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, CP 335, 14800-900 Araraquara, SP, Brasil

³Secção de Suporte, Centro de Informática de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970 São Carlos, SP, Brasil

PALAVRAS-CHAVES: moléculas poliatômicas, frequências vibracionais, DFT.

Neste trabalho, a Teoria do Funcional Densidade (DFT) é usada para calcular frequências vibracionais harmônicas (FVH) de moléculas poliatômicas (H₂CO, CO₂, HCN, HNC, C₂H₂, H₂O, NH₄⁺, NH₃, CH₄). O estudo sistemático de FVH das espécies moleculares em diferentes níveis de teoria pós HF tem sido reportado na literatura [1]. Preliminarmente, conjuntos de bases gaussianas para os átomos de H, C, N e O no estado fundamental são gerados com o método da coordenada geradora Hartree-Fock (MCGHF) e contraídos de acordo com a estratégia de Dunning (17s/3s e 24s15p/6s5p). Posteriormente, as bases contraídas são aumentadas com duas e três funções de polarização (conjuntos de bases CGHF) para H, C, N e O, respectivamente, e usados para cálculos das FVH das moléculas de interesse. Os cálculos DFT foram desenvolvidos com o uso dos funcionais de correlação de Lee, Yang e Parr (LYP) e de Perdew (P86) combinados com os funcionais de troca de Becke: método dos três parâmetros híbridos (B3) e de DFT puro 1998(B). Também foi utilizado o funcional de correlação 1980 de Vosko, Wilk e Nusair em combinação com o funcional de troca de Slater (LSDA). Os cálculos moleculares foram feitos no Programa Gaussian 98 e quando comparados com os dados experimentais da literatura mostraram desvios percentuais (Tabela 1) abaixo de 10%, exceto para HNC e C₂H₂ (BLYP) onde estas percentagens são -12,4 e -10,4% para $\omega_2(\pi)$ e $\omega_4(\pi_g)$ respectivamente.

Tabela 1: Desvios (%) para algumas FVH DFT usando o conjunto de base CGHF 3s2p/6s5p3d. Valor de FVH abaixo do experimental é indicado com sinal negativo.

Molécula	Modo vibracional	B3LYP	B3P86	BLYP	BP86	LSDA
H ₂ CO	$\omega_1(a_1)$	-1,9	-1,6	-5,2	-5,4	-5,4
CO ₂	$\omega_1(\sigma_g^+)$	1,1	1,98	-3,8	-2,9	0,2
HCN	$\omega_1(\sigma_g)$	-0,26	3,2	-0,06	-2,8	-2,9
HNC	$\omega_2(\pi)$	-5,9	-3,2	-12,4	9,5	1,9
C ₂ H ₂	$\omega_4(\pi_g)$	1,4	-10,4	2,7	-8,4	3,1
H ₂ O	$\omega_1(a_1)$	-0,7	0,03	0,8	0,86	-0,1
NH ₄ ⁺	$\omega_3(t_2)$	0,8	1	1,5	1,5	1,5
NH ₃	$\omega_1(a_1)$	-0,8	-0,2	-3,8	-3,7	-2,6
CH ₄	$\omega_1(t_2)$	3,2	1,0	-2,6	-2,3	-1,3

[1] J.R.Thomas, B.J.Deleeuw, G. Vacek, H.F.Schaeter III, *J. Chem. Phys.* 98, 1993, 1336-1344(ver também referencias citadas).

THE VAN DER WAALS INTERACTION BEYOND THE BORN-OPPENHEIMER APPROXIMATION. STUDIES WITH THE H₂ DIMMER.Leonardo G. Diniz (IC) and José R. Mohallem (PQ)*Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 30123-970, Belo Horizonte, MG, Brasil*rachid@fisica.ufmg.br

PALAVRAS CHAVES: van der Waals, hydrogen dimmer, isotopic dipole moment

The quantum mechanical study of the van der Waals (vdW) interaction between neutral molecules is always made within the Born-Oppenheimer approximation (BOA). The results are usually interpreted in terms of classical or semi-classical energy terms containing permanent or induced dipole interactions and dispersion potentials. In the simplest case of the H₂ dimmer just the dispersion interaction is considered. However, when we go beyond the BOA, but still in an adiabatic approximation so that the concept of molecular structure is preserved, some small new effects appear. The intra-molecular correction to the electronic energy due to the movements of the nuclei is typically of the same order of magnitude of the vdW energy, but its effect on the inter-molecular vdW energy itself is calculated for the first time. A most interesting point is the isotopic dipole-dipole interaction, due to the asymmetry generated by isotopic substitution, as in HD or HT [1,2]. The question of whether the isotopic dipole interaction can be well described in classical terms, or must be merged in a only amount of non-BO effects is particularly intriguing. All these new effects are being investigated in this work.

Supported by CNPq and Fapemig

1. A. de Lange, E. Reinhold and W. Ubachs, *Int. Rev. Phys. Chem.* 21, 257 (2002)
2. C. P. Gonçalves and J. R. Mohallem, *Chem. Phys. Lett.* **367** (2003) 533; *ibid* **380** (2003) 378.

THRESHOLD POSITRON SPECTROSCOPY OF ATOMS AND MOLECULES. THEORY AND EXPERIMENTS.

José R. Mohallem¹ (PQ) and Maria C. A. Lopes² (PQ)

¹ *Laboratório de Átomos e Moléculas Especiais (LAtME), Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 30123-970, Belo Horizonte, MG, Brasil, rachid@fisica.ufmg.br*

² *Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM), Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora 36036900, Juiz de Fora, MG, Brasil.*

PALAVRAS CHAVES: Threshold spectroscopy, positron, positron scattering

We report the first steps of a cooperation between our groups with the aim of performing threshold positron impact experiments [1] with gaseous samples of atoms and molecules, as well as theoretical interpretation of the experimental results. Threshold positron impact is a promising technique to the study of atoms and molecules since in this technique selection rules are more relaxed if compared to photo-ionization and electron impact techniques. Furthermore, along with target excitation, resonance and bound states formation, some particular phenomena can occur as positronium formation and pair annihilation. To perform the experiments, a spectrometer is being constructed (at LEAM) which will work in the energy range up to 150 eV. Details of the projected experimental apparatus will be shown.

Theoretical studies are being performed (at LAtME) within the quasi-molecule approximation, in which the positron is treated as an atomic nucleus and potential energy surfaces (PES) are generated for its motion [2]. The long-range behavior of the SEPs of increasing energies reproduces several of the scattering results and becomes an important tool for the analysis of the experiments. For example, we have already generated potential energy curves for the interaction of a positron with noble gas He and Ne atoms. They connect the various processes cited above (except pair annihilation) with the corresponding electronic states of the quasi-molecule. The use of the SEPs in the calculation of cross-sections and annihilation rates is being considered.

1. S. Cvejanovic and F. H. Read, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **7**, 1180 (1974); G. C. King, A. J. Yencha and M. C. A. Lopes, J. of Electron Spectrosc. And Relat. Phenom. **114** (2001) 33.
2. . J. R. Mohallem, F. Rolim and C. P. Gonçalves, J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. **37**, 1045 (2004).

Supported by CNPq, Fapemig and Capes

Antônio S. dos Santos¹(PQ), Lee Mu-Tao² (PQ), Luiz M. Brescansin³(PQ), and Luiz E. Machado¹(PQ) (dlem@df.ufscar.br)

¹Departamento de Física, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil

²Departamento de Química, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil

³Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP, Brazil

KEY WORDS: Photoionization cross sections; asymmetry parameters; C₂F₄

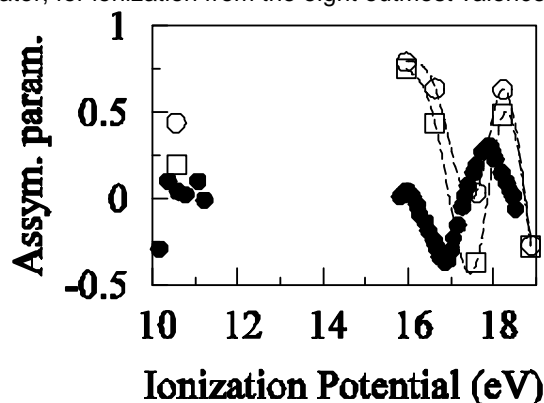
C₂F₄ has been used as a feedgas in plasma etching on silicon oxide surface [1] and has also been proposed as a new plasma reactant due to its global warming potential [2]. VUV photoionization of C₂F₄, although important for the understanding of those processes, is only very scarcely studied. Early experimental works were those of Walter *et al.* [3] and Sell and Kuppermann [4]. More recently, Cheng *et al.* [5] reported measurements of photoionization of C₂F₄/O₂ complexes and C₂F₄ homoclusters in the VUV region. However, to our knowledge, no corresponding theoretical study is available in the literature.

The photoelectron differential cross section, averaged over molecular orientations, is given by:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos\theta)]$$

where σ is the photoelectron integral cross section, β is the asymmetry parameter and $P_2(\cos\theta)$ is the Legendre polynomial of second order.

In this work we use the iterative Schwinger variational method (ISVM) [6] to study the photoionization of C₂F₄ molecules in the VUV region. We have done calculations of σ and β , in both the length (L) and velocity (V) forms of the dipole operator, for ionization from the eight outmost valence molecular orbitals.



In the figure we show our calculated values of $\beta^{(L)}$ (open circles) and $\beta^{(V)}$ (open squares) at the fixed photon energy of 21.23 eV, for the photoionization of C₂F₄ out of its eight valence orbitals as a function of the ionization potentials, along with the corresponding experimental data (full circles) of Sell and Kuppermann [4]. Additional results for both σ and β will be presented at the Symposium.

References

- [1] S. Samukawa and T. Mukai, *Thin Solid Films*, **374** 235 (2000)
- [2] S. Samukawa, T. Mukai, and K. Noguchi, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2** 203 (1999)
- [3] T. A. Walter, C. Lifschitz, W. A. Chupka, and J. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **51** 3531 (1969)
- [4] J. A. Sell and A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* **71** 4703 (1979)
- [5] B.-M. Cheng, J. M. Preses, and J. R. Grover, *J. Chem. Phys.* **106** 6698 (1997)
- [6] R. R. Lucchese, G. Raseev, and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **25** 2572 (1982)
(CNPq, FAPESP)

Palavras-Chaves: receptor H₂, método semi-empírico, método híbrido.

A histamina (do grego *histos*: tecidos) é sintetizada *in vivo* pela descarboxilação do aminoácido histidina, localiza-se em várias partes do corpo, principalmente, na mucosa gastrointestinal, pele e pulmões onde se encontram grande quantidade de mastócitos. Nos mastócitos e basófilos a histamina encontra-se em grânulos secretores. Atua como mediadora de reações alérgicas e inflamatórias, desempenha uma ação na secreção gástrica de ácido, e, ainda, no sistema nervoso central, onde a histamina é armazenada nos neurônios. Foram identificados três tipos de receptores da histamina H₁, H₂ e H₃ em determinados tecidos ou órgãos com resposta de ação diferenciada. Antagonistas do receptor H₂ têm sido largamente estudados por técnicas teóricas e experimentais nas últimas décadas, de forma a elucidar o mecanismo farmacológico da ação destes compostos. A ação dos antagonistas da histamina no receptor H₂ é uma importante chave para pesquisas farmacológicas.

Os resultados de Nederkoorn [1] sugerem que uma interação da histamina via três pontos poderia ser estabelecida com os sítios Asp98, Tyr182 e Asp186 do receptor H₂. A ligação da histamina no receptor consistiria de [1]: i) interação iônica entre a cadeia protonada da amina e o sítio Asp98 do receptor na transmembrana 3 (TMH3); ii) ligação de hidrogênio através do N(3)-H do imidazol com o Asp186, da transmembrana 5 (TMH5); iii) ligação de hidrogênio entre o N(1) do imidazol e o Tyr182 da TMH5.

Com base nessa proposta, foi feito um estudo dessas interações utilizando um modelo de receptor que compreende dois fragmentos que contém a tríade mencionada acima, um deles de sequência 180-191 da TMH5 e o outro de 97-99 da TMH3. Seguindo esse modelo, foram feitas duas otimizações por métodos semi-empíricos AM1 e PM3. Os resultados obtidos pelo método AM1, estão de acordo com uma das interações propostas por Nederkoorn [1] e Campillo [2], estabelecida entre os átomos, O (Asp186) e H (N(3)-H imidazol - HIST), de 1,95 Å (Figura 1). Da mesma forma, o método PM3 apresentou essa interação com distâncias de 2,51 Å entre O (Asp186) e H (N(3)-H imidazol - HIST), bem como de 1,83 Å entre O (Asp186) e H (C(2)-H imidazol - HIST).

Uma segunda metodologia foi utilizada para o receptor H₂ em que resíduos que correspondem aos sítios de interação propostos por Nederkoorn foram tratados pelo método híbrido ONIOM com funcional de densidade B3LYP, e função de base STO-3G, e os demais resíduos desses dois fragmentos foram calculados com campo de força UFF. De forma semelhante aos resultados do método PM3, o método ONIOM descreveu a interação entre a Asp 186 e o anel imidazol da histamina, com distâncias de 2,66 Å entre O (Asp186) e H (N(3)-H imidazol - HIST) e de 1,59 Å entre O (Asp186) e H (C(2)-H imidazol - HIST).

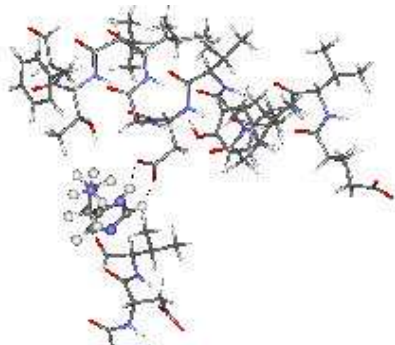


Figura 1 – Geometria otimizada pelo método AM1.

[1] Nederkoorn, P. H. I.; van Gelder, E. M.; den Kelder, G. M. D. O.; Timmerman, H. *Journal Computer-Aided Molecular Design*, 1996, 10, 479.

[2] Campillo, M.; Giraldo, J.; Pardo, L.; *Journal of Molecular Structure TheoChem*, 1996, 371, 279.

Since their discovery in 1991, carbon nanotubes have not ceased to impress the scientific community with their unique properties, such as their superb mechanical properties, high heat transfer, good charge transport and their capacity of being metal or semiconductors depending on their diameter and chirality. Due to these properties, they promise to be very useful in a wide variety of applications, such as nanoelectronic devices, energy storage, chemical probes, sensors, etc. Recently, it has been demonstrated that doping the nanotubes with nitrogen or boron gives rise to new mechanical and electronic properties that could enhance their capacity of detecting toxic gases on the atmosphere. In particular, it has been experimentally shown [1] that CN_x nanotubes can display a measurable variation in resistance upon exposure to ammonia, among other gases. Our objective with the present work is to understand, from a microscopic point of view, the origins of this variation. To this end, we studied a (5,5) metallic carbon nanotube containing pyridine-like N atoms replacing C atoms (see Fig. 1(a)), and how the NH₃ molecule binds to these sites. We also studied the charge transport through the nanotube with and without the NH₃.

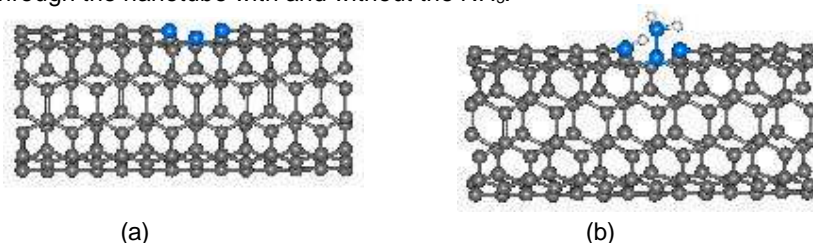


Figure 1. (a) (5,5) carbon nanotube with a defect composed of a vacancy surrounded by three pyridine-like rings. The N atoms are highlighted. (b) Same structure as in (a), but with an adsorbed NH₃.

We have used *ab initio* Total Energy Density Functional Theory (DFT) calculations, within the generalized gradient approximation (GGA-PBE) for the exchange-correlation potential. The core electrons were replaced by non-local, norm-conserving pseudopotentials (Troullier-Martins), and the Kohn-Sham orbitals are expanded in a localized basis set of Double-Zeta plus polarization quality (SIESTA code [2]). The structural calculations were carried out using the conjugate gradient algorithm, until the residual forces were less than 0.05eV/Å. The conductance will be calculated using a DFT-based non-equilibrium Green's function formalism, employing a code developed in our group.

The defect composed of a vacancy surrounded by three pyridine-like rings (Fig. 1(a)) introduces three localized levels between 0.5 eV to 1 eV below the Fermi level of the pure carbon nanotube, which have a large contribution from the nitrogen atoms. Moreover, there are also changes in the density of states close to the Fermi level, which alters the conductance of the CN_x when compared to the pure carbon nanotube. The most stable configuration that we have found for the ammonia molecule (NH₃) adsorbed close to the pyridine-like defect shows that it prefers to fragment (see Fig. 1(b)) into an amino group (NH₂) bonded to one of the pyridine rings nitrogen, and a hydrogen atom bonded to another pyridine N atom. There was a decrease on the number of states at the Fermi level, when compared to the CN_x tube without the molecule. The binding energy for this structure is around 0.2 eV. Other configurations, such as one where the ammonia is bound directly to a pure carbon nanotube, will also be presented, together with conductance calculations for all these structures.

This work was supported by the Brazilian agencies FAPESP and CNPq.

[1] F. Villalpando-Páez, A. H. Romero, E. Muñoz-Sandoval, L. M. Martínez, H. Terrones e M. Terrones, Chem. Phys. Lett. **386**, 137 (2004).

[2] E. Artacho *et al*, Phys. Stat. Sol. (b) **215**, 809(1999).

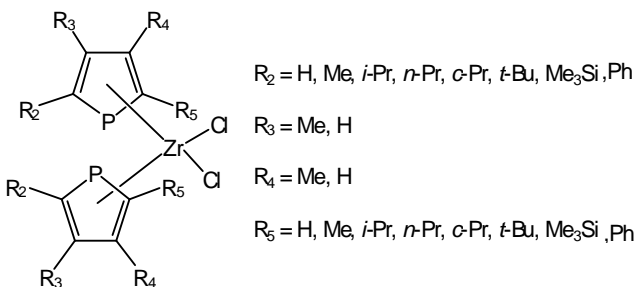
Ênio Dikran V. Bruce^{1*}(IC), Willian R. Rocha¹(PQ)

* eniobruce@hotmail.com

¹Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife-PE, Brasil.

Palavras-Chave: fosfazirconocenos, polimerização de olefinas, interações metal-ligante

Metalocenos do grupo 4 da tabela periódica são reconhecidamente ativos em reações de polimerização de olefinas. De particular interesse, devido às suas altas atividades, os metallocenos de titânio (Cp_2TiCl_2/AlR_2Cl , Cp = η^5 -Ciclopentadienila, R = Alquil) e os metallocenos de zircônio ($Cp_2ZrCl_2/AlMe_3$) são hoje bastante utilizados industrialmente. Hoje, grande parte dos estudos em catálise estão relacionados com o entendimento de como o ambiente em torno da esfera de coordenação do metal pode induzir uma dada seletividade nos produtos formados. Desta forma, a pesquisa de novos ligantes e o entendimento das interações metal-ligante, visando relacionar as propriedades eletrônicas e espaciais com as atividades e seletividades observadas experimentalmente, constituem uma importante etapa no planejamento racional de novos sistemas catalíticos. Recentemente¹ iniciamos um projeto visando o estudo das interações Metal-Ligante e as relações entre a estrutura e propriedades catalíticas, visando um planejamento a priori de novos catalisadores organometálicos para a polimerização de olefinas, utilizando ligantes heterocíclicos fosforados.



Neste foram realizados cálculos DFT, utilizando o funcional híbrido B3LYP e BP86, com o intuito de avaliar as correlações existentes entre a estrutura eletrônica e propriedades estruturais de fosfazirconocenos (ver fig. ao lado) com a atividade e seletividade apresentadas na polimerização do propileno por estes compostos. Os cálculos foram feitos, empregando potencial efetivo de caroço para os átomos metálicos e funções de base 6-31G(d) para os átomos dos ligantes, diretamente ligados ao metal e STO-3G para os demais

átomos. Para os dois funcionais utilizados foi feito um estudo comparativo empregando os pseudopotenciais LANL2DZ e CEP-121G, visando definir uma metodologia de cálculo mais adequada. A comparação com dados estruturais experimentais revelou a combinação B3LYP/LANL2DZ ser a mais adequada para os estudos. O efeito eletrônico dos diferentes substituintes na interação Metal-Ligante foi avaliado utilizando o método de decomposição de cargas (CDA)², que permite quantificar a magnitude das cargas doadas e retro-doadas entre o fragmento metálico e os ligantes. Os resultados mostram a existência de uma correlação inversa entre a quantidade de cargas doadas (Ligante \rightarrow Metal) com a atividade polimérica observada experimentalmente³. Isto é, quanto maior a densidade eletrônica sobre o metal, menor a atividade catalítica observada. Como exemplo, a menor atividade catalítica (medida em unidades de kg/gZr.h) observada na polimerização do propileno foi de 36,4, que coincide com as posições R_2 e R_5 do ligante substituídas por isopropil e, este complexo apresenta a maior quantidade de carga doada entre os substituintes, sendo esta de 0.816e. Por outro lado, quando essas mesmas posições são substituídas por Fenil, sua atividade catalítica prevalece perante as demais, onde esta é de 169.6, entretanto apresenta a menor quantidade de cargas doadas (0.487e). Apesar da atividade catalítica em princípio estar correlacionada com os fatores eletrônicos, o grau de polimerização (medido através do peso molecular do polímero formado) parece estar correlacionado com fatores espaciais dos ligantes, que serão apresentados e discutidos no presente trabalho.

(1) Bruce, E. D. V.; Rocha, W. R. *Organometallics* **2004**, 23, 5308.

(2) Dapprich, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9352.

(3) De Boer, E. J. M. *et al. J. Mol. Catal. A* **1998**, 128, 155.

(CNPq)

Luiz Fernando Roncaratti (PG), Geraldo Magela e Silva (PQ) and Paulo Hora Acioli (PQ)
 roncaratti@fis.unb.br

Instituto de Física, Universidade de Brasília, CP 04455, Brasília, DF, CEP 70.919-970, Brazil

Keywords: Genetic Algorithm, Potential Energy Surface, Global Minima.

A study of the topology of the potential energy surface (PES) of the H_5^+ molecule using the genetic algorithm is presented. An accurate PES is of great importance to describe the vibrational spectrum and overall dynamics of a polyatomic molecule. The determination of the local or global minima is of particular interest as they determine most of the equilibrium properties of the molecule. There are only a few available PES's for the H_5^+ . The one that is the subject of this work (W. P. Kraemer, V. Spirko, and O. Bludsky, J. Mol. Spectrosc. **164**, 500 (1994)) is represented in a set of internal curvilinear coordinates. In this work we have searched the minima in Cartesian coordinates. This search is important because of our interest in using this surface for correlation function quantum Monte Carlo (CFQMC) computations that are performed in these coordinates. In our search we used the canonical genetic algorithm with the standard operators of selection, mutation and recombination. The search was performed considering all 15 degrees of freedom. A typical run consisted of a thousand generations of a population of 880 individuals. The mutation rate was approximately 0.001 per bit.

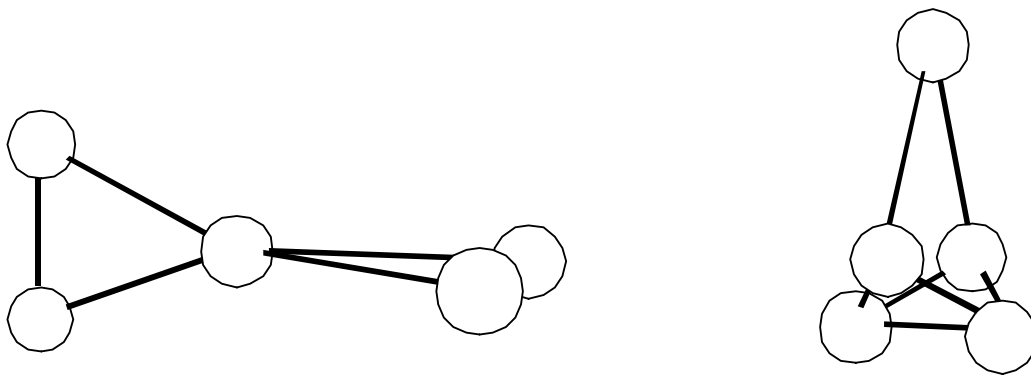


Fig.1) Candidate geometries (in Cartesian coordinates) for the global minima of the H_5^+ .

Half of the individuals is selected and allowed to recombine, and the other half is discarded. The population is completed by the recombined offspring. We used an elitist strategy in which we make 60 clones of the fittest individual and replace at random in the population. Using this strategy we have found a set of local minima and two candidates for the global minimum. A close inspection of the two different candidates for the global minimum (in Cartesian coordinates) shows that they are associated with exactly the same curvilinear coordinates (Fig. 1). Therefore, the mapping of this PES onto Cartesian coordinates is not unique and its use in computations in coordinates other than the curvilinear set in which it is defined is questionable.

Álvaro Montebelo Barcelos* (IC), André Gustavo Horta Barbosa (PQ)

quimicalv@click21.com.br, andré@vm.uff.br

Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal Fluminense

Palavras-Chaves: GVB, halogênios, Correlação Eletrônica

Tradicionalmente a ligação química nas moléculas de flúor e cloro é considerada como covalente homopolar. Entretanto, trabalhos recentes utilizando-se a metodologia BOVB (breathing orbital valence bond) argumentam que a ligação química nestas moléculas é fundamentalmente distinta de uma ligação covalente "normal" (eg. H-H, C-C). Em ligações químicas formadas por átomos eletronegativos com pares eletrônicos isolados a maior parte da energia de ligação não seria proveniente da sobreposição dos orbitais na região da ligação, mas sim da interação entre a "estrutura covalente" e as "estruturas iônicas" geradas pela troca de carga entre os centros. Os autores chamam este mecanismo de "ligação por troca de carga" (charge-shift bonding)¹. Já as moléculas de flúor e cloro negativamente carregadas são consideradas tradicionalmente como exemplo de "ligações de três elétrons". Pelo modelo MO (orbitais moleculares) a ordem de ligação destes sistemas seria de $\frac{1}{2}$ (um elétron ligante) com um boa descrição em nível Hartree-Fock (HF) de suas propriedades. Entretanto tanto a descrição HF quanto a DFT (funcional da densidade), com os funcionais existentes, apresentam problemas sistemáticos sérios para este tipo de sistema². Neste trabalho investigamos a ligação química nas moléculas de flúor e cloro, neutras e negativamente carregadas através de uma hierarquia de métodos GVB (Generalized Valence Bond), em alguns casos com correção de perturbação de segunda ordem (MP2). Com a exceção do nível GVB-PP(2) –emparelhamento perfeito dos dois elétrons da ligação – todos os cálculos apresentados são inéditos na literatura. Na função de onda GVB-PP (emparelhamento perfeito) a função de onda espacial é associada à apenas uma autofunção de spin. Na função de onda GVB a função de onda espacial é associada à uma combinação linear de autofunções de spin. Na tabela abaixo apresentamos os resultados dos cálculos de energia de ligação (em kcal/mol) e distância de equilíbrio (em Å).

		F_2					
	HF	GVB-PP(2)	GVB-PP(14)	GVB(14)	CAS(14,14)	GVB(2)-MP2	EXP
E_{lig}	-24,6	19,1	17,9	7,1	5,2	37,3	38,3
R_{eq}	1,328	1,467	1,475	1,415	1,425	1,428	1,412
		Cl_2					
E_{lig}	96,5	109,8	42,8	39,2	49,7	47,6	57,9
R_{eq}	1,984	2,047	2,048	2,024	2,034	2,032	1,988
		F_2^-					
	HF	GVB(3)	GVB(3)/PP(12)	GVB(15)	CAS(15,15)	GVB(3)-MP2	EXP
E_{lig}	-4,1	15,3	10,0	-1,3	0,3	31,76	30,2
R_{eq}	1,869	1,941	2,409	1,941	1,901	1,927	
		Cl_2^-					
E_{lig}	47,8	55,2	17,5	14,0	23,6	29,2	
R_{eq}	2,620	2,650	2,639	2,691	2,643	2,600	

O método GVB fornece bons resultados quantitativos quando aplicado em sistemas com alto grau de correlação não-dinâmica. Em situações onde a correlação dinâmica é essencial, o método padece do "efeito de campo médio", já que os orbitais são otimizados para refletir o efeito de todos acoplamentos de spin. Nas moléculas de flúor neutra e carregada, nota-se claramente que o essencial na descrição das suas propriedades é a inclusão de correlação dinâmica. Já nas moléculas de cloro, neutra e carregada, embora a correlação dinâmica seja importante, análise dos resultados e dos orbitais naturais mostra uma troca de carga significativa entre os átomos com a participação de orbitais $3d\pi$ como aceptores de carga. Como conclusão temos que enquanto as moléculas de cloro são ligadas por mecanismo de troca de carga, nas moléculas de flúor, como esperado, a ligação química provém de efeitos de correlação dinâmica. (Prop-UFF)

¹ S. Shaik, P. Maitre, G. Sini, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **114** 7861 (1992); ² B. Braïda, P. C. Hiberty, A. Savin, *J. Phys. Chem. A* **102** 7872 (1998)

Romary F. da Costa^{1*}(PQ), Fernando J. da Paixão¹(PQ) and Marco A. P. Lima¹(PQ)

*roma@ifi.unicamp.br

¹Departamento de Eletrônica Quântica, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP

PALAVRAS-CHAVES: excitação eletrônica, seção de choque, ressonâncias

It has been pointed out by several authors that the electronic excitation of molecules by impact of slow electrons strongly affects the reaction dynamics in discharge environments [1,2,3]. For instance, detailed information concerning such inelastic process is essential for the modeling of plasma processing gases, largely used in the semiconductor manufacturing. As a result of the increasing number of applications of the plasma based technologies, it has yielded a strident demand for the compilation of a reliable cross section database. In spite of this fact, the effort undertaken by experimentalists and theorists to generate the required data has attained just a moderate degree of success. Due to the difficulties to produce and characterize excited species with sufficient accuracy, experimental measurements on the electronic excitation by electron-impact were performed for few molecular systems and have covered only a limited range of energies [4]. From the theoretical point of view, the challenge has been to develop strategies to define the close-coupling expansion or, in more words, to establish how to set the number and type of energetically open-channels to be used in the composition of the active space. As a matter of fact, the present database of calculated cross sections for plasma modeling is still not reliable since there are no molecular systems for which the results obtained by different theoretical methods display a systematic agreement in terms of the multichannel convergence. Having these considerations in mind, we have proposed a new scheme for the study of the electron-molecule electronic excitation problem. Our scattering amplitudes were calculated using the Schwinger multichannel method [5,6] within the minimal orbital basis for single configuration interactions (MOB-SCI) level of approximation. In the MOB-SCI approach the excited states are described within the scope of the single configuration interaction (SCI) technique. The idea is to work with a pair of particle orbitals that, for the first singlet and triplet states of a given spatial symmetry, gives a minimal configuration basis set fully equivalent to the complete SCI one. This minimal orbital basis [7] is made by Schmidt orthogonalized singlet and triplet improved virtual orbitals [8]. This procedure results in a five-state (nine for degenerated states) close-coupling calculation which combines the advantages of a well described set of physical states with a minimum associated pseudo-state space. The intention was to provide an alternative technique beyond the two-channel approach, with a minimum number of states used in the composition of the active configuration space as possible. In this work we report integral and differential cross sections for the electronic excitation of H₂ and N₂ molecules by electron-impact. Our study includes electronic transitions for impact energies up to 30 eV. The results obtained by means of the MOB-SCI technique, combined with the analysis of the numerical stability [9] of the present calculations, show a significant improvement towards experimental data in comparison with previous two-channel close-coupling calculations.

[1] A. Garscadden, Z. Phys. D 24, 97 (1992)

[2] W. M. Huo and Y. K. Kim, IEEE Trans. Plasma Sci. 27, 1225 (1999)

[3] L. G. Christophorou and J. K. Olthoff, Appl. Surf. Sci. 192, 309 (2002)

[4] M. J. Brunger and S. J. Buckman, Phys. Rep. 357, 215 (2002)

[5] K. Takatsuka, V. Mckoy, Phys. Rev. A 24, 2473 (1981); K. Takatsuka, V. Mckoy, Phys. Rev. A 30, 1734 (1984)

[6] M. A. P. Lima and V. McKoy, Phys. Rev. A 38, 501 (1988)

[7] R. F. da Costa, F. J. da Paixão and M. A. P. Lima, J. Phys. B 37, L129 (2004)

[8] W. J. Hunt and W. A. Goddard, Chem. Phys. Lett. 3, 414 (1969)

[9] P. Chaudhuri, M. T. N. Varella, C. R. C. Carvalho and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A 69, 042703 (2004)

(FAPESP,CNPq)

Luciano S. Virtuoso¹ (PQ), Rita C. O. Sebastião² (PG) João P. Braga² (PQ), Luis H. M. da Silva³ (PQ).

¹Depto. de Química - FUNEC, Centro Universitário de Caratinga, CEP 35300-000 Caratinga – MG.

²Depto. de Química - ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, CEP 31270-901 Belo Horizonte - MG

³Depto. de Química - Universidade Federal de Viçosa - Viçosa - MG - CEP 36571-000.

*Email: lsvirtuoso@yahoo.com.br

Palavras-Chaves: *Espalhamento de luz dinâmico, Modelo de Hopfield, problema inverso impróprio.*

Medidas experimentais da luz espalhada sob diferentes ângulos de radiação incidente são utilizadas para obter informações físico-químicas sobre o comportamento de soluções de macromoléculas em fase líquida. Devido ao movimento Browniano, a intensidade da luz espalhada por um conjunto de partículas em solução sofre flutuações ao longo do tempo. Portanto, existe uma relação entre a velocidade de flutuação da luz espalhada e o coeficiente de difusão das partículas expressa por meio de uma função de autocorrelação $C(t)$. A função autocorrelação $C(t)$ é dada por $C(t) = \langle I(t_0) \times I(t_0 + t) \rangle$ onde $I(t_0)$ e $I(t_0 + t)$ são as intensidades de luz espalhada nos instantes t_0 e $t_0 + t$, respectivamente. No tempo $t = t_0 = 0$, a intensidade de espalhamento é $I(0)$ e a função autocorrelação possui um valor máximo. Com o passar do tempo, a intensidade de espalhamento em um tempo $t_0 + t$ terá cada vez menos correlação com a intensidade de espalhamento inicial, e a média sobre os produtos das intensidades, que é $C(t)$, tende a zero. A inversão da função autocorrelação temporal obtida em espalhamento de luz dinâmico aplicado a soluções de macromoléculas constitui um problema mal condicionado e sua resolução permite obter uma função de distribuição que informa sobre a ocorrência de centros espalhadores distintos em relação aos coeficientes de difusão nesses sistemas. Esta distribuição está relacionada ao tamanho do sistema espalhador e as interações que ocorrem nesses sistemas e, portanto, permitem obter parâmetros como o raio hidrodinâmico da macromolécula e dados do segundo coeficiente virial. Num problema inverso mal condicionado pelo menos uma das três condições existência, unicidade ou continuidade não é satisfeita. Os métodos de regularização de Tikhonov (RTK), decomposição em valores singulares (SVD), e redes neurais artificiais (Modelo de Hopfield [1]) com condição inicial fornecida pelo método da Inversa de Laplace são algumas técnicas especiais que foram modeladas e aplicadas neste trabalho. O modelo foi tomado na forma de uma integral de Fredholm de primeira ordem

$$\int_a^b K(t, \Gamma) f(\Gamma) d\Gamma = C(t) \quad (1)$$

ou ainda, foi escrita uma representação da equação (2) na forma $\mathbf{Kf} = \mathbf{g}$. Para este tipo de problema \mathbf{K} é uma matriz mal condicionada, com valores singulares muito próximos de zero. Conseqüentemente, sua inversa, \mathbf{K}^{-1} , terá valores muito grandes comparados com os valores originais de \mathbf{K} . Qualquer erro em \mathbf{g} será suficiente para amplificar a solução, resultando numa resposta completamente errada para $f(\Gamma)$ [2]. Dados experimentais de espalhamento dinâmico de luz foram, então, tomados para o procedimento de inversão [3]. As inversões de dados espectrais de espalhamento dinâmico de luz, usando os diversos métodos citados mostraram-se eficazes no processo de inversão e eliminação do mal condicionamento da base de dados. Os métodos utilizados no presente trabalho são gerais, e permite encontrar solução para a equação de Fredholm de primeira ordem, equação (1), que corresponde à representação matemática para o problema de espalhamento de luz descrito.

[1] Sebastião, R. C. O.; Lemes, N. H. T.; Virtuoso, L. S.; Braga, J. P.; *Chem. Phy. Let.*, v. 378, n. (3-4), p. 406-409, 2003.

[2] Viterbo, V. C.; Sebastião, R. C. O.; Monteiro, R. P. G.; Magalhães, W. F.; Braga, J. P. . *J. of the Braz. Chem. Soc.*, v. 16, p. 93-97, 2005.

[3] Silva L.H.M., *Uso da Calorimetria em Estudos Físico-Químicos de Processos Responsáveis pela formação de sistemas Líquidos Bifásicos Contendo Poli(Óxido de Etileno)*. Dissertação de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Janeiro de 2001.

Agradecimentos: CNPq, UNEC

Modelagem de Sistemas Aquosos Bifásicos por Redes Neurais Artificiais.**Luciano S. Virtuoso^{1*} (PQ), Paulo H. Fidêncio² (PG), João P. Braga² (PQ), Luis H. M. da Silva³ (PQ), Jadson C. Belchior² (PQ).**¹Depto. de Química - FUNEC, Centro Universitário de Caratinga, CEP 35300-000 Caratinga – MG.²Depto. de Química - ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, CEP 31270-901 Belo Horizonte - MG³Depto. de Química - Universidade Federal de Viçosa - Viçosa - MG - CEP 36571-000.

*Email: lsvirtuoso@yahoo.com.br

Palavras-Chaves: *Sistemas Aquosos bifásicos, Diagramas de fase, Multi Layer Perceptron.*

Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB's) são sistemas formados pela mistura de soluções aquosas de dois polímeros ou de um polímero mais um sal inorgânico (eletrólito) que geram duas fases em que o componente majoritariamente presente em ambas às fases é a água. Esses sistemas tem sido aplicados na separação e purificação de macromoléculas, partículas e materiais biológicos os quais são frágeis e susceptíveis a desnaturações. Possuem a vantajosa característica de um ambiente biocompatível, baixo custo para operação, conveniência para o aumento de escala, e uma variedade de fatores facilmente ajustáveis para manipular a partição de um produto alvo. Contudo, quando muitos fatores sensíveis estão disponíveis para a manipulação da partição, eles também interagem vulneravelmente entre si [1]. A virtude dos SAB's no fácil desenvolvimento da otimização do processo, por outro lado, faz surgir dificuldades para correlacionar e modelar o equilíbrio de fases e a partição de biomateriais. Devido a grande dependência com inúmeros fatores, estudar esses sistemas requer sempre a construção de diagramas de fases que, sob o ponto de vista experimental, é um processo árduo e, além disso, essa tarefa envolve quase sempre a utilização de equipamentos e reagentes nem sempre disponíveis nos laboratórios. Com base neste problema, o presente trabalho propôs-se a utilização de redes neurais artificiais para obtenção de diagramas de fase de SAB's, baseado num mínimo de informações experimentais. As variáveis, composição, temperatura e massa molar do polímero que exercem, geralmente, grande influência nas características do diagrama de fase de sistemas aquosos bifásicos foram utilizadas na modelagem. Este estudo resultou na construção de três arquiteturas distintas de redes neurais do tipo Multi-Layer Perceptron (MLP) "Feedforward" que, possibilitaram a simulação de diagramas de fase sendo consideradas duas situações distintas: 1) existe informação sobre a composição de apenas um dos componentes nas respectivas fases de um SAB; 2) não se conhece nenhuma informação sobre a composição nas respectivas fases do SAB". Para o processo de modelagem foram utilizados diagramas de fase de sistemas aquosos bifásicos formados pelas misturas de PEG (3500 e 6000), K₂HPO₄ e água em diferentes temperaturas. Os dados, dos referidos sistemas bifásicos, foram obtidos da literatura [2], sendo formados por 30 pares entrada-saída, com uma incerteza máxima experimental menor que 3,5 % para as composições de PEG (% m/m) e menor que 2 % relativo à composição de K₂HPO₄ (% m/m). O algoritmo Levenberg-Marquardt foi utilizado para o treinamento de todas as redes. Os dados experimentais foram previamente tratados pelo método de Análise de Componentes Principais (PCA). A modelagem de diagramas de fase de SAB's via redes neurais artificiais se mostrou uma excelente alternativa para a predição de dados de equilíbrio líquido-líquido como uma alternativa às limitações técnicas do trabalho em laboratório. Particularmente, o pré-tratamento dos dados pela Análise dos Componentes Principais (PCA) possibilitou uma redução considerável na complexidade dos dados, por eliminação de informações de pouco significado, o que propiciou em todas as arquiteturas de redes validadas, uma elevada taxa de aprendizagem e rápida convergência do processo de treinamento com recuperação da informação desejada dentro da faixa do erro experimental.

[1] Silva, L.H.M.; Loh, W.; *J. Phys. Chem. B*, 104, 10069-10073, 2000.[2] Hasse, H.; Kany H.-P.; Tintinger R.; Maurer G.; *Macromolecules*, Vol. 28, 3540-3552, 1995.[3] Kan, P.; Lee, C.J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, p. 2015-1023, 1996.

Agradecimentos: CNPq, UNEC

Cristina P. Gonçalves¹ (PQ), José R. Mohallem² (PQ)

crispg@uesb.br

¹Departamento de Ciências Exatas, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

²Laboratório de Átomos e Moléculas Especiais, Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 30123-970, Belo Horizonte, MG, Brasil; rachid@fisica.ufmg.br

Palavras-chaves: Isotope, Correção de massa, momento dipolar

Gonçalves e Mohallem construíram [1] uma rotina geral para calcular a correção de massa nuclear finita, que explora a maquinaria do método usual de Born-Oppenheimer, sem nenhum custo computacional extra. Este programa, chamado ISOTOPE, nos permite estudar o problema isotópico em diferentes abordagens de estrutura eletrônica e em diferentes níveis de qualidade. Ao levarmos em conta o caráter finito das massas nucleares, já no cálculo eletrônico de moléculas, nos deparamos com efeitos pouco conhecidos por serem muito pequenos e pouco estudados devido às dificuldades computacionais, mas de grande interesse teórico, experimental e tecnológico. Como exemplo, a existência do pequeníssimo momento dipolar ($8,51 \text{ E-4}$ debye) do isotopômero HD da molécula H_2 [2], devido à assimetria de massa. A literatura só apresenta cálculos de momentos dipolares isotópicos para os isotopômeros da molécula de hidrogênio. Nossa metodologia permite, em princípio, o cálculo desses momentos dipolares e de outras propriedades em sistemas generalizados, como na água mono-deuterada, HDO [3].

Para estudarmos este momento dipolar, primeiramente, estamos calculando esta propriedade na molécula de HD. O nosso melhor resultado obtido foi $6,64 \text{ E-4}$ debye. Por isso, para obtermos uma concordância com o valor exato da literatura, estamos usando o método da extrapolação para obtermos uma expressão matemática que convirja para o valor exato. É necessário usar este método porque esta propriedade, como citada acima, é da ordem de 10^{-4} debye, muito pequena em relação às outras propriedades eletrônicas. Fizemos cálculos de momentos dipolares em sistemas do tipo HX , onde X varia de Ps (pósitron) até D (deutério). Quando a razão das massas entre os dois núcleos é maior do que 10^3 , conseguimos um comportamento linear entre o momento linear e a razão entre as massas dos dois núcleos. Por isso, estamos usando a extrapolação, baseado nestes pontos, para obtermos o momento dipolar do HD. A partir desta convergência, usaremos o mesmo procedimento para encontrar o momento dipolar do HDO, água mono-deuterada. (CNPq, FAPESB)

[1] Gonçalves, C. P., Mohallem, J. R., J. Comp. Chem. **25** (2004) 1736.

[2] Thorson W. R. *et al*, Phys. Rev. A **31** (1985) 34.

[3] Gonçalves, C. P., Mohallem, J. R., Chem. Phys. Lett. **380** (2003) 378

A Descrição GVB-PP dos Efeitos Anomérico e Exo-anomérico: Um Estudo Conformacional *Ab Initio* do 2-Metóxi-tetrahidropirano

Rodrigo S. Bitzer (PG)^{1,*}, André G. H. Barbosa (PQ)², Clarissa O. da Silva (PQ)³ e Marco A. C. Nascimento (PQ)¹
¹ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro; ² Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense; ³ Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.* E-mail: bitzer@iq.ufrj.br

Palavras-Chaves: GVB-PP, efeito anomérico, 2-metóxi-tetrahidropirano.

Um estudo conformacional *ab initio* do 2-metóxi-tetrahidropirano (2-MTHP) foi realizado nos níveis HF/6-31G (d,p) e GVB-PP/6-31G(d,p). Os confôrmeros do 2-MTHP são ilustrados na **Fig. 1** e a **Tabela 1** mostra as suas energias totais relativas (ΔE_T , kcal/mol). A análise conformacional da ligação C1-O1 do 2-MTHP é de grande relevância, uma vez que o fragmento C5-O5-C1-O1-Ci desta molécula mimetiza o segmento acetal presente em todos os oligo- e polissacarídeos. Os efeitos anomérico e exo-anomérico são responsáveis pelo comportamento conformacional do 2-MTHP [1]. O efeito anomérico se refere à preferência pela posição axial de um grupo eletronegativo ligado ao carbono anomérico (C1). O efeito exo-anomérico está relacionado à preferência pelo arranjo (\pm) sinclinal ao redor da ligação C1-O1. A origem destes efeitos é atribuída às interações hiperconjugativas do tipo $n_{O5} \rightarrow \sigma^*_{C1-O1}$ (anomérico) e $n_{O1} \rightarrow \sigma^*_{C1-O5}$ (exo-anomérico). Análises NBO baseadas em cálculos HF do 2-MTHP ou de outros protótipos têm sido usadas para sustentar tais hipóteses [1]. Uma análise conformacional da ligação C1-O1 usando funções de onda do tipo VB nunca foi realizada. Assim, este trabalho investigou como a metodologia GVB-PP descreve o comportamento conformacional do 2-MTHP [2]. A partir das funções de onda GVB-PP otimizadas, a natureza da ligação química no fragmento acetal (axial e equatorial) é discutida. A origem dos efeitos anomérico e exo-anomérico é examinada à luz do método GVB-PP.

A natureza da ligação química no fragmento acetal do 2-MTHP é examinada a partir dos orbitais GVB não-ortogonais mono-ocupados otimizados para os confôrmeros (+sc,+sc) e (ap,-sc). É possível observar uma correlação linear entre a porcentagem de caráter s dos orbitais GVB centrados nos átomos de C com as distâncias de ligação do fragmento acetal: quanto maior é a porcentagem de caráter s, menor é o comprimento da ligação.

A ordem de estabilidade dos confôrmeros do 2-MTHP pode ser explicada pela análise de repulsões estereoquímicas (entre o grupo -OMe exocíclico e átomos de H do heterociclo) e também pela contabilização das interações repulsivas entre pares isolados coplanares dos átomos O5 e O1, ou seja, pela contabilização do efeito *rabbit ear* (**Fig. 2**).

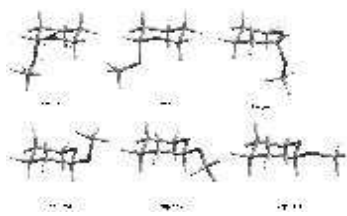


Fig. 1. Os confôrmeros do 2-MTHP.

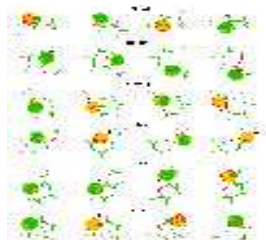


Fig. 2. Pares isolados mais difusos dos átomos O5 e O1.

Asteriscos mostram os orbitais envolvidos na interação *rabbit-ear*.

Tabela 1.

Confôrmero	HF/6-31G(d,p)		GVB-PP/6-31G(d,p)	
	ϕ [O5-C1-O1-Ci]	ΔE_T	ϕ	ΔE_T
(+sc,+sc)	64.59	0.00	64.10	0.00
(ap,-sc)	-63.08	1.39	-62.89	1.52
(+sc,+ac)	140.92	3.93	141.24	3.95
(ap,+sc)	54.75	4.31	54.64	4.36
(ap,ap)	210.00	5.95	210.00	5.98
(+sc,-sc)	-47.46	10.46	-47.15	10.55

[1] I. Tvaroska, T. Bleha, *Adv. Carbohydr. Res.* (1989) **47**, 45-123.

FAPERJ e CNPq.

[2] R.S. Bitzer, A.G.H. Barbosa, C.O. da Silva, M.A.C. Nascimento, *Carbohydr. Res.*, no prelo.

Um Estudo DFT da Estrutura Molecular e do Espectro Vibracional de $\{[Mo(CO)_4]_2(\mu\text{-TPP})\}$ [TPP=tetra(α -piridil)

pirazina

Rodrigo S. Bitzer (PG)*, Carlos A. L. Filgueiras (PQ) e Marco A. C. Nascimento (PQ)

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro* E-mail: bitzer@iq.ufrj.br

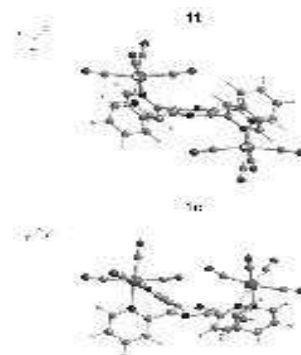
Palavras-Chaves: DFT, molibdênio, TPP.

O complexo organometálico $\{[Mo(CO)_4]_2(\mu\text{-TPP})\}$ (**1**) [TPP = 2,3,5,6-tetraquis(α -piridil)pirazina] foi sintetizado a partir de *cis*- $[Mo(CO)_4(\text{piperidina})_2]$ e TPP e caracterizado por diversas técnicas espectroscópicas^[1]. Dados espectroscópicos indicaram que o TPP se coordena a cada Mo por dois átomos de N piridínicos adjacentes (**Fig. 1**). Para tal modo de ligação, duas estruturas moleculares são plausíveis (**Fig. 1**): isômero *trans* (**1t**) e isômero *cis* (**1c**). A otimização destas estruturas foi realizada em nível DFT/B3LYP (programa Jaguar 5.5) usando-se os conjuntos de bases LACV3P(d,p) e LACV3P++(d,p)^[1]. Nenhuma restrição de geometria ou de simetria foi empregada. Os cálculos mostraram que a estrutura **1t** é mais estável que a **1c** por 9,7 kcal/mol. As frequências vibracionais e as propriedades termoquímicas (1 atm e 298 K) dos isômeros **1t** e **1c** foram calculadas em nível B3LYP/LACV3P(d,p). Nenhuma frequência imaginária foi encontrada. A região acima de 700 cm⁻¹ do espectro vibracional (IV e Raman) de **1** apresenta as bandas principais (ν_{CO} , ν_{CC+CN} e d_{CH}) para a sua caracterização. A identificação destas bandas é trivial e não requer o auxílio de cálculos teóricos. A região de baixa frequência, ao contrário, é de difícil atribuição e só pode ser detalhadamente estudada com o auxílio de cálculos *ab initio* ou DFT. Neste trabalho, a atribuição das bandas da região entre 600-100 cm⁻¹ no espectro vibracional de **1** é feita com base nos resultados B3LYP/LACV3P(d,p) para **1t**. Alguns resultados da análise vibracional estão na **Tabela 1**. Em baixas frequências, modos de estiramento (ν_{Mo-N} e ν_{Mo-C}) ocorrem acoplados com modos de deformação angular (d_{Mo-C-O} , d_{C-Mo-C} e d_{N-Mo-N}) e principalmente com vibrações internas dos anéis heterocíclicos do TPP.

IV (sólido)	Raman (sólido)	Calcd. (vácuo)	Atribuição (caráter predominante)
2008(s)	2008(s)	2076	$\nu_{CO(ax)} + \nu_{CO(eq)}$ (A_1) (em fase)
1899(s)	1892(w)	1990	$\nu_{CO(eq)} + \nu_{CO(ax)}$ (A_1) (fora de fase)
1859(sh)	1870(vs)	1975	$\nu_{CO(ax)}$ (B_1)
1838(vs,br)	1839(s)	1962	$\nu_{CO(eq)}$ (B_2)
571(w,br)	562(w,br)	570 e 569	$\delta_{Ceq-Mo-Ceq}^\pi + \delta_{Cax-Mo-Cax}^\pi$ e $\delta_{Ceq-Mo-Ceq}^\beta + \delta_{Cax-Mo-Cax}^\beta$
490(w)	499(w,br)	489	$\delta_{Ceq-Mo-Ceq}^\beta$
469(m,br)	472(s,br)	461-452	intraligante + ν_{Mo-Ceq}^s (452)
444(w)	446(w)	449	ν_{Mo-Ceq}^{as}
428(w)	434(w)	437	δ_{N-Mo-N}^β
403(w)	A	403	ν_{Mo-Cax}^s
378(vs,br)	383(w)	398-376	$\delta_{Mo-CO(ax)}^\beta + \delta_{Mo-CO(ax)}^\pi + \nu_{Mo-Cax}^{as}$
A	283(m)	281	δ_{N-Mo-N}^π
259(w)	254(w,br)	254 e 242	δ_{N-Mo-N}^β e δ_{N-Mo-N}^π
A	209(vs)	214	ν_{Mo-N}^{-as}

Tabela 1. Análise vibracional de **1**.^{a,b}

^a vs = muito forte; s = forte; m = média; w = fraca; sh = ombro; br = larga. ^b ν = estiramento axial; d^p = deformação angular fora do plano; d^b = deformação angular no plano; s = simétrico; as = assimétrico. ^A não foi identificada.

**Fig. 1.** As estruturas moleculares de **1t** e **1c** otimizadas em nível B3LYP/LACV3P++(d,p).**Fig. 1.** As estruturas moleculares de **1t** e **1c** otimizadas em nível B3LYP/LACV3P++(d,p).

CAPES, CNPq, FUJB e FAPERJ[1] R.S. Bitzer, R.P. Pereira, A.M. Rocco, J.G.S. Lopes, P.S. Santos, M.A.C. Nascimento, C.A.L. Filgueiras, *Inorg. Chem. Commun.*, submetido.

Ricardo Mercadante^{1*} (PQ), Lucilaine de Assumpção¹ (IC), Mycon Neves dos Reis¹ (PQ)
Centro de Engenharias e Ciências Exatas – Toledo da Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Palavras-Chaves: *Salvinorin, análise conformacional, estudo teórico*

A molécula de salvinorin A pertence a um grupo de diterpenóides extraídos das folhas da planta *Salvia divinorum* da família das *lamiaceae*. Esta planta é endêmica da região de Oaxaca, no México, sendo utilizada por nativos da etnia Mazatec, na forma de infusão, para tratar doenças como dor de cabeça e diarreia. Em altas doses, a infusão induz a alucinação, sendo por isso utilizada em rituais tribais de caráter religioso por este povo. Além do salvinorin A outras moléculas de salvinorin foram isoladas a partir desta planta, sendo denominadas de B a F, contudo até o momento, apenas o Salvinorin A tem apresentado atividade, tendo atuação semelhante a um k-opioide. No presente trabalho foi realizado um exaustivo procedimento de análise conformacional teórica, inicialmente com a utilização da metodologia de mecânica molecular MM+ e, posteriormente a molécula de Salvinorin A foi submetida a um estudo de análise conformacional sistemática com o uso do método semi-empírico PM3, sendo realizada uma ampla varredura para as possíveis variações isoméricas resultantes dos sete centros quirais da molécula. Para cada isômero foi calculada a estrutura de mínimo e verificada a frequência vibracional objetivando a verificação de coerência de mínimo energético. Para o isômero de menor energia foi feita a caracterização eletrônica e calculado suas propriedades derivadas, também se fez o estudo de correlação dos orbitais moleculares. Na figura 1 observa-se que o orbital HOMO está localizado no anel de cinco membros, enquanto o orbital LUMO está concentrado na extremidade oposta.



Figura 1 – Orbitais HOMO e LUMO do isômero mais estável da molécula de salvinorin A.

Para a caracterização eletrônica, foi utilizada a estrutura anteriormente encontrada na análise conformacional, que foi submetida a uma otimização no nível B3LYP/6-311g**//HF/6-311g** com estrutura totalmente relaxada, sendo definida a geometria final de mínimo e calculadas a distribuição de carga, ordem de ligação e calor de formação, sendo analisado os orbitais de fronteira em relação as suas densidades e simetria. Com a estrutura final determinada foram simulados os espectros de HRMN, CRMN e IR.



Figura 2 – Espectro de HRMN simulado para a molécula de salvinorin A.

O processo de caracterização estrutural e eletrônica também foi realizado para as moléculas de salvinorin B até o salvinorin F e atualmente os resultados estão em fase de comparação. Os resultados obtidos pelas simulações para cada molécula foram comparados com os resultados experimentais existentes para a molécula de salvinorin A e salvinorin B, indicando boa concordância para a geometria molecular e para as propriedades eletrônicas.

Palavras-Chaves: *Ab initio*, óxido de alumínio, interação.

O óxido de alumínio apresenta diversas aplicações na indústria química, indo desde abrasivos até a produção de gemas industriais. Neste trabalho foi feito o estudo de uma estrutura de Al_2O_3 , tendo carga líquida -3, com partículas carregadas positivamente (H_3O^+), partículas carregadas negativamente (OH^-), com moléculas de água e com moléculas de um diácido orgânico (ácido malônico), no intuito de determinar a posição de interação das estruturas de Al_2O_3 com estas partículas. O presente estudo foi realizado com a análise de varias concentrações destas moléculas e agrupamentos, onde foram realizadas as respectivas otimizações para identificar a posição preferencial das mesmas em relação ao modelo utilizado para o óxido de alumínio. Os cálculos foram feitos com o programa Gaussian 98 para Windows utilizando-se o método HF/6-31G, sendo utilizado como primeira aproximação das geometrias o método MM+ contido no pacote HyperChem 7. A estrutura proposta para o óxido se encontra na figura 1, depois de construída e otimizada esta estrutura, congelou-se as posições dos átomos de alumínio e oxigênio e foram estudados sete modelos distintos contendo uma estrutura de óxido congelada e: a) 4 moléculas de água, b) 4 grupos OH^- , c) 4 grupos H_3O^+ , d) 4 grupos OH^- em conjunto com 4 moléculas de água, e) 4 grupos H_3O^+ em conjunto com 4 moléculas de água, f) 4 grupos OH^- em conjunto com dois ácidos malônico e g) 4 grupos H_3O^+ em conjunto com 2 ácidos malônicos. Nos casos onde dois grupos distintos foram utilizados em conjunto foi testada as duas possibilidades de inserção inicial. Cada conjunto teve suas coordenadas amplamente otimizadas observando-se que nos modelos onde a água foi inserida primeiro, após a otimização houve a ocorrência de blindagem do óxido de alumínio pelo grupo carregado na posição P1, sendo essa tendência mantida com o aumento da concentração de moléculas de água. As moléculas de ácido malônico ocuparam a posição P2 e foram blindadas pelos grupos H_3O^+ no caso g, e ocuparam a posição P1 blindada pelos grupos OH^- no caso f. Esses resultados indicam que as características da concentração ácida ou básica da solução podem gerar diferentes interações com a estrutura do óxido de alumínio e um diácido orgânico. O estudo das posições relativas destas estruturas em relação ao modelo de Al_2O_3 , estão servindo como subsídio para a elaboração de uma metodologia mais ampla, com a utilização da estrutura cristalina da α -alumina, que possa ser utilizado no estudo da adsorção, de compostos orgânicos carregados e não carregados, por este óxido.

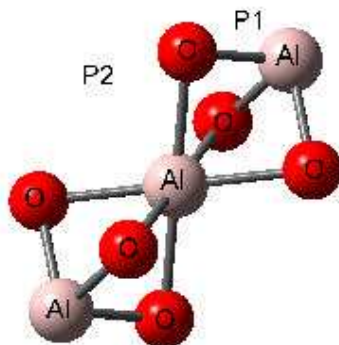


Figura 1 – Estrutura proposta para o Al_2O_3 .

Isomerização de 1-buteno em superfície de Nb₂O₅: Um estudo de Estado de Transição.Tiago A. S. Fialho(IC)^{1*}, João B. L. Martins(PQ)¹. t0197521@aluno.unb.br

Universidade de Brasília, Instituto de Química, LQC, CP 04478, Brasília, DF, CEP 70904-970.

Palavras-Chaves: 1-buteno, Nb₂O₅, Estado de Transição

Para muitas das reações químicas a acidez da superfície pode influenciar cataliticamente. Nb₂O₅ é um isolante, apresentando modificações polimórficas de grande importância para materiais piezoelétricos, além de interessantes aplicações em catálise. O pentóxido de nióbio ocorre em, no mínimo, oito diferentes formas polimórficas dependentes da temperatura e pressão^{1,2}. Neste estudo foi utilizada a fase denominada de Z-Nb₂O₅, estável em temperaturas próximas à 1100°C. A estrutura cristaliza-se na forma monoclinica, com uma unidade básica com nióbio em coordenação 6 e os átomos de oxigênio em configurações octaédricas. Foram utilizados os parâmetros de rede da estrutura Z-Nb₂O₅, grupo espacial C2, são a=5,2193Å, b=4,6995Å, c=5,9285Å, beta=108,559°³.

O mecanismo de isomerização do 1-buteno em *cis*-2-buteno, pode ser composto por duas etapas catalíticas: Na primeira a molécula de 1-buteno π -adsorvida forma as espécies π -alila (*-anti* e *-sin*). Na segunda etapa, a partir da molécula π -alila, *-anti* e *-sin*, formam-se *cis*-2-buteno e *trans*-2-buteno respectivamente. Em ambas etapas o centro catalítico é o Nb⁴.

O objetivo deste trabalho é propor um mecanismo de transição para a isomerização do 1-buteno em *cis*-2-buteno e *trans*-2-buteno bem como comprovar teoricamente a influência dos sítios ácidos da superfície de Nb₂O₅.

Para este estudo, foram utilizadas unidades de Nb₂O₅ que, mesmo possuindo uma pequena quantidade de átomos de nióbio contemplam o compromisso entre tempo e capacidade computacional sem perda de representatividade do sítio de adsorção. O estudo foi realizado com o método B3LYP e as bases 3-21G**, LANL2DZ e DZVP sendo a distância entre os átomos de carbono e nióbio no sistema óxido-buteno representados na Tabela 1. Da Tabela observa-se que a geometria apresentou maior variação com a função de base para o 1-buteno sendo que as bases LANL2DZ e DZVP apresentam maior concordância. Os cálculos referentes ao mecanismo de isomerização proposto encontram-se em otimização. Para o mecanismo de isomerização foram estudados as espécies π -alila (*anti* e *sin*)

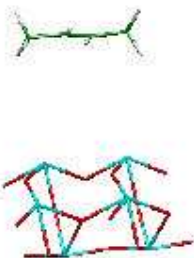


Figura 2. Interação do *trans*-2-buteno com Nb₂O₅.

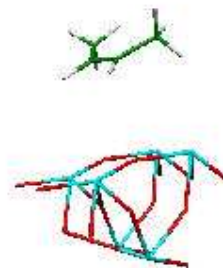


Figura 1. Interação do *cis*-2-buteno com Nb₂O₅.

Tabela 1 – Distância óxido-buteno (pm)

	1-buteno	cis-buteno	trans-buteno
3-21G**	278	278	320
DZVP	343	283	327
LANL2DZ	323	290	327

Agradecimentos

CNPq, Finatec, Funpe/UnB.

Referencias Bibliográficas

Waring, J. L.; Roth, R. S. e Parker, H. S. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **1976**, 77A, 705.² Kuznetsova, E. M.; Reznichenko, L. A.; Razumovskaya, O. N. e Shilkina, L. A. *Tech. Phys. Lett.* **2001**, 27, 36.³ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford : clarendon, 1952, 2 ed.⁴ Borowiak, M. A.; Haber, J. *J. Mol. Catal* **1993** 82, 327

Sidney R. Santana¹ (PG)*, Ricardo L. Longo² (PQ)

¹Pós-Graduação em Ciência de Materiais – CCEN – UFPE – 50740-901 - Recife, PE
e-mail: santanasidney@yahoo.com.br

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

Keywords: molecular dynamics, silver clustering, reaction field

Oxyfluoride glasses with composition 56.4% PbF₂ – 37.6% GeO₂ – 3% Al₂O₃ – 3% Ag₂O during a thermal treatment forms a non-conductor metallic-like silver film. Since this is an unusual phenomenon we have performed molecular dynamics (MD) simulations to describe and propose a mechanism for the formation of this film. A Buckingham potential for the ion-ion interactions was employed and four models were created to obtain the potential parameters for each glass components. However, only one set of parameters was adequate for these MD simulations. The MD simulations were divided in two steps, before and during the thermal treatment. In the step before the thermal treatment, several simulations were performed to determine the dynamics and structural behavior with respect to the temperature. All ions presented a selective coordination towards O²⁻ or F⁻ and presented a strong dependence of the diffusion coefficients with the temperature. During the thermal treatment, the dependence of the dynamical and structural properties with the concentration of reduced silver was obtained. For these simulations, it was assumed that the reaction: 2F⁻ → F₂(g) + 2e⁻ provided the electrons needed to reduce the silver ions to atomic silver. When the concentration of atomic silver increased we observed the formation of silver clusters with up to seven atoms, despite the small number of silver species in the simulation box. The silver atoms presented diffusion coefficients that are at least ten times larger than the fluoride ions, which is the most mobile ion. This very large diffusion coefficient is important to explain the fast film formation observed experimentally.

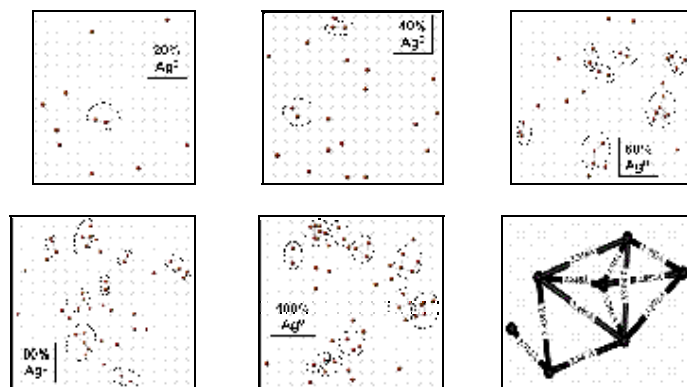


Figure 1. Aggregates formed during the MD simulation for several concentration of reduce silver.

In addition, the largest observed cluster and its structure is illustrated.

In an attempt to describe the formation of the Ag film itself, we have performed MD simulations employing the reaction field approach to describe the long range electrostatic interactions, instead of the traditional Ewald method. For the reaction field method the diffusion coefficients are strongly dependent upon the dielectric constant (ϵ) employed, and the smallest difference (24.4%) between these two approaches was obtained with $\epsilon = 60$. Despite this small difference, we are concerned that a variation of $\epsilon = 60 \pm 2.5$ leads to large variations of the calculated diffusion coefficients. As a result, we are also exploring the use of fitted short range potentials to describe the screened ion-ion interactions. Also, were are using the reaction field approach to perform MD simulations in a slab, in order to mimic the surface effects and to determine the density profile as well as the diffusion coefficients perpendicular to the slab, that could then explain the process responsible for the metallic film formation.

(CAPES, CNPq, FINEP, PADCT, IMMC, RENAMI)

José Roberto dos Santos Politi² (PQ), Wagner Fernando Delfino Angelotti¹ (PG),
Rogério Custodio¹ (PQ), roger@iqm.unicamp.br

1 Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Cidade Universitária Zeferino Vaz, Barão Geraldo, 13083-970 Campinas, São Paulo.

2 Universidade de Brasília – UnB, Campus Universitário Darcy Ribeiro, Asa Norte, Brasília, Distrito Federal.

Palavras-Chaves: Quantum Monte Carlo methods, density matrix Theory, excited states.

Quantum Monte Carlo Methods (QMC) have been used to calculate properties of atomic and molecular systems. The simplest QMC is the Variational Monte Carlo (VMC) which samples points of the configuration space \mathbf{x} from the probability distribution ψ^2 , using the Metropolis algorithm. VMC essentially determines the energy of a system by averaging its local energy (equation 1) in different configurations.

$$E_{L(\mathbf{x}_i)} = \hat{H}\Psi(\mathbf{x}_i) / \Psi(\mathbf{x}_i) \quad (1)$$

Diffusion Monte Carlo (DMC) is a more elaborate process that explores the configuration space in a different way. The kinetic term of the Schrödinger equation is determined by the diffusion Green function (Eq.2) which distributes particles according to the diffusion equation,

$$G_{d(x,y;\Delta t)} = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\Delta t}} e^{-[y-x-DF(x)\Delta t]^2 / (4D\Delta t)} \quad (2)$$

The potential term of the Schrödinger equation is similar to the rate law of a 1st order reaction, so the creation or the destruction of particles simulates the effect of this term. The Green function drives this branch process, according to the following:

$$G_{v(y,x;t)} = e^{-\left[\frac{1}{2}(V(x)+V(y))-E_T\right]t} \quad (3)$$

These distribution functions alter the initial distribution of particles based on the wave function, projecting it to another one based on the exact wave function. These two QMC methods use a wave function considered a product of two determinants, one for α electrons and another for β electrons, $\Psi = \phi_\alpha \phi_\beta$:

$$\phi_\alpha = \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}} \begin{vmatrix} \phi_{1(1)}\alpha_{(1)} & \phi_{1(2)}\alpha_{(2)} & \cdots & \phi_{1(n)}\alpha_{(n)} \\ \phi_{2(1)}\alpha_{(1)} & \phi_{2(2)}\alpha_{(2)} & \cdots & \phi_{2(n)}\alpha_{(n)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{N(1)}\alpha_{(1)} & \phi_{N(2)}\alpha_{(2)} & \cdots & \phi_{N(n)}\alpha_{(n)} \end{vmatrix}, \phi_\beta = \frac{1}{\sqrt{n_\beta!}} \begin{vmatrix} \phi_{1(n+1)}\beta_{(n+1)} & \phi_{1(n+2)}\beta_{(n+2)} & \cdots & \phi_{1(2n)}\beta_{(2n)} \\ \phi_{2(n+1)}\beta_{(n+1)} & \phi_{2(n+2)}\beta_{(n+2)} & \cdots & \phi_{2(2n)}\beta_{(2n)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{N(n+1)}\beta_{(n+1)} & \phi_{N(n+2)}\beta_{(n+2)} & \cdots & \phi_{N(2n)}\beta_{(2n)} \end{vmatrix} \quad (4)$$

This wave function ignores pure spin states and cannot fulfill the general anti-symmetry of Pauli. That approximation allows the elimination of the spin functions and calculation of a real number for the local energy. On the other hand, a formal treatment can be obtained by means of conventional Slater determinants and the density matrix theory integrated over the spin coordinates. The VMC and DMC methods were developed in this work, namely VMC-d and DMC-d respectively, based on the n-order density matrix:

$$\Gamma(q1', q2', \dots, qN' | q1, q2, \dots, qN) = \Psi_{(1'2'\dots N')}^* \Psi_{(123\dots N)}$$

Significant differences in energy of excited states of the helium atom and hydrogen molecule were found between those calculated with methods based on the density matrix and those calculated with methods that used the product of determinants (Table 1).

Table 1 – Energy (a.u.) for Helium and Hydrogen molecule

State	VMC	DMC	VMC-d	DMC-d
He - 1s ^α 2s ^α	-1.896688±0.000195	-2.211043±0.000143	-1.894758±0.000195	-2.145600±0.000133
He - 1s ^α 2s ^β	2.300081±0.014304	0.575926±0.009697	-1.778851±0.000214	-2.135251±0.000133
H ₂ -σ _g ^α σ _g ^β	-1.125673±0.000069	-1.176261±0.000056	-1.125556±0.000069	-1.172311±0.000060
H ₂ -σ _g ^α σ _u ^β	-0.434176±0.000129	-0.790455±0.000089	-0.433759±0.000117	-0.613974±0.000091
H ₂ -σ _g ^α σ _u ^α	-0.610712±0.000104	-0.736150±0.000097	-0.610740±0.000106	-0.716188±0.000086
H ₂ -σ _u ^α σ _u ^β	0.300846±0.000179	-0.300245±0.000113	0.301790±0.000176	-0.271505±0.000106

While the ground and triplet states are correctly represented by both methods, some excited states cannot be described by the separation of spins, as is the case for He - 1s^α2s^β and H₂ -σ_u^ασ_u^β. These results suggest that the discussion of the need to control the nodal properties of the wave function should be reviewed, since no constraint was used in the density matrix method. Core ionization energies of atoms and simple molecules indicate that density matrix theory can define a new procedure to be used along with QMC to study excited states. (Fapesp, CNPq)

Rafael C. Bernardi¹ (IC), André T. Ota^{1*}(PQ), Diego E. B. Gomes² (PG), Pedro G. Pascutti²(PQ), Amando S. Ito³(PQ)

*tsutomu@uel.br

(1)Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina

(2)Laboratório de Modelagem Molecular, Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho, Universidade Federal do Rio de Janeiro

(3)Departamento de Física e Matemática, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo

PALAVRAS-CHAVES: Anestésicos locais, DFT, Dinâmica Molecular.

Os anestésicos (LA) locais retardam o influxo dos íons do meio fisiológico ao meio intracelular. O mecanismo exato é desconhecido. Os anestésicos locais são bases fracas e no meio fisiológico se apresentam nas formas protonada e neutra. Acredita-se, a partir de dados experimentais, que a forma protonada ancora na cabeça polar da cadeia lipídica da membrana enquanto que a forma neutra penetra no interior desta, devido às propriedades químicas. A diminuição do pH da solução leva a uma diminuição da atividade anestésica.

A análise da função $g(r)$ da dinâmica molecular realizada no ensemble N,p,T de 500 ps em água SPC-216, levou-nos a concluir que os anestésicos locais (LA) que estudamos (Tetracaína, Lidocaína e a Procaína) em suas formas protonadas têm uma parte hidrofílica e as partes relativas aos anéis benzênicos ligeiramente hidrofóbicas. As moléculas neutras são claramente hidrofóbicas. Elas apresentam em média no tempo 3(três) pontes de hidrogênio para as moléculas protonadas e 1 (uma) ponte de hidrogênio para as moléculas neutras.

Podemos concluir que ao menos as moléculas protonadas que estudamos tendem a ancorar próximas às cabeças polares das moléculas dos fosfolípidos constituintes das membranas, enquanto que as moléculas neutras penetram nestas membranas, tendendo a se localizar distantes do meio aquoso.

(CAPES - CNPq)

MAXIMALLY-LOCALIZED WANNIER FUNCTIONS APPLIED TO 1,3-DIMETHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE IONIC LIQUID PAIRS

Carlos E. R. Prado^{1(PG)}¹; Luiz C. G. Freitas^{1(PQ)}; Mário G. Del Pópolo^{2(PQ)}; Jorge Kohanoff^{2(PQ)}

¹*Laboratório de Química Teórica, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP – Brazil.*

²*Atomistic Simulation Centre, School of Mathematics and Physics, Queen's University Belfast, Belfast – United Kingdom.*

KEYWORDS: rtil, Wannier functions and dipole moment

Room-temperature ionic liquids, RTIL, are liquids formed solely of ions and with melting point below 100 °C. Nowadays, they have been received so much attention due to its unique properties such as almost vanishing vapor pressure and broad range temperature in the liquid state. RTIL have been successfully substituted volatile organic solvents in important reactions.

In this work, the electronic structure of two isolated pair configurations of the ionic liquid 1,3-dimethylimidazolium chloride were studied using the Wannier functions tools, that give a clear insight into the nature of the cations' bonds. The deformation induced by the interactions with neighboring counter ions was also analyzed. Furthermore, Wannier functions centers permitted an easy calculation of the dipole moment of dimmers.

¹ Corresponding author: carlos@qt.dq.ufscar.br

Válber Diomedio da Silva (PG), Willian R. Rocha (PQ)
e-mail:reblav@gmail.com

Departamento de Química Fundamental – CCEN, Universidade Federal de Pernambuco
Av. Prof. Luiz Freire s/n, 50740-901 Recife - PE

PALAVRAS-CHAVES: *Hidroformilação de Olefinas, Catálise Homogênea, QM/MM-ONIOM*

O Estudo teórico dos fatores que governam a regioselectividade presente nas reações de hidroformilação de olefinas (conversão de alquenos em aldeídos) promovidas por catalisadores de Ródio é de fundamental importância para um melhor entendimento deste tipo de processo visando o planejamento *a priori* de novos catalisadores que possam conduzir a reação para a formação de um produto específico com uma alta seletividade. Os complexos de Rh usualmente utilizados em hidroformilação de olefinas geralmente possuem a forma $[Rh(CO)_{3-x}(PR_3)_x(H)]$, onde $x = 0, 1$ e 2 e $R = Ph, t-Bu, Cy$, ligantes bidentados. Desta forma, a utilização de complexos contendo ligantes volumosos e, o emprego de substratos também volumosos faz com que o estudo *ab initio* destes sistemas seja dificultado e, a utilização de cálculos mais modestos não fornecem a precisão requerida neste tipo de estudo. Portanto, a utilização de métodos que combinem a precisão dos métodos *ab initio* de alto nível com a rapidez dos métodos clássicos e/ou semi-empíricos, parece ser uma alternativa adequada para se atacar este tipo de problema. Neste trabalho foi feito um estudo da performance dos cálculos híbridos QM/MM-ONIOM¹ para a descrição das propriedades eletrônicas e estruturais do pré-catalisador $[Rh(CO)(Cl)(PPh_3)_2]$ e do substrato β -pineno (ver figura 1).

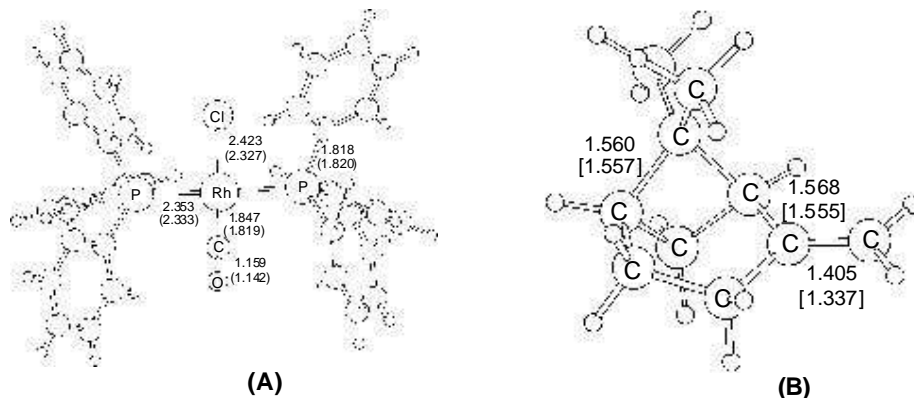


Figura 1: Estruturas otimizadas pelo método ONIOM (B3LYP:UFF) para o pré-catalisador (A) e substrato (B). Valores em parênteses são dados experimentais e valores em colchetes são dados do cálculo B3LYP totalmente quântico.

Os cálculos foram conduzidos em duas camadas, sendo a camada de baixo nível descrita pelo campo de força UFF e a camada de alto nível descrita nos níveis MP2, B3LYP e BP86. A melhor combinação (levando em conta a exatidão e custo computacional) obtida foi B3LYP:UFF, onde os resultados mostraram um erro percentual médio de 1,4% nas distâncias e ângulos, quando comparados com os dados experimentais e/ou cálculos totalmente quânticos de 1,6%. O estudo da inserção do β -pineno na ligação Rh-H do catalisador $[Rh(CO)_3(H)]$ (primeira etapa do ciclo catalítico da hidroformilação) foi realizado com cálculos puramente quânticos e híbrido (B3LYP:UFF) e a comparação dos resultados estruturais e energéticos serão apresentados e discutidos.

(1) (a) Maseras, F. Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **1995**, 16, 1170. (b) Dapprich, S.; Komaromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, 461, 1.

Palavras-Chave: *densidade de spin, seletividade, NBO.*

A eletro-redução de haletos de alquila e de olefinas tem sido amplamente investigada com ênfase no mecanismo reacional e nas aplicações sintéticas. Em ânions radicais contendo mais de um grupo eletroativo existe uma competição entre os grupos para a localização da densidade de spin, e esta está relacionada com a reatividade e seletividade. Portanto, cálculos de química quântica podem ser usados para elucidar esta densidade de spin e tentar correlacionar e explicar experimentais de voltametria cíclica, por exemplo.

O estudo de sistemas de camada aberta e com grupos eletroativos requer a inclusão dos efeitos da eletrônica e de funções de base tripla zeta com funções de polarização.

Quanto à análise da densidade de spin, o particionamento populacional de Mulliken é muito conjunto de bases, e outras abordagens tornam-se necessárias, como por exemplo, a análise natural MSP trata os elétrons α e β separadamente, e também a topologia da densidade eletrônica baseada na teoria de em-moléculas (AIM).

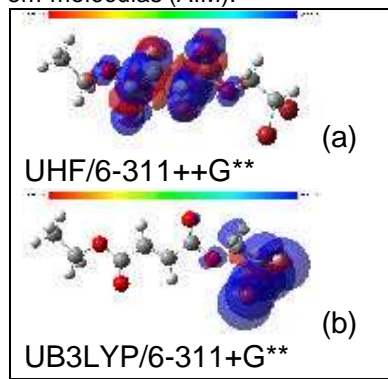


Figura2: Densidade de spin para o enediéster di-bromo insaturado

Os valores dos picos de redução catódica são de $-0,47$; $-1,40$ e $-1,47$ V, respectivamente. Para o dibromo-ene-di-éster insaturado (Figura 2) a densidade de spin deslocalizou-se na região da olefina (Figura 2a) para o método UHF, e após a inclusão da correlação eletrônica (B3LYP) tornou-se localizada no carbono halogenado e nos átomos de bromo (Figura 2b). Estão sendo realizados cálculos MP2 com o objetivo de verificar a consistência dos efeitos da correlação eletrônica sobre a densidade de spin, bem como utilizar outros funcionais da densidade, particularmente o B3LYP*. Além disso, pretende-se utilizar a teoria de átomos-em-moléculas para obter-se uma análise quantitativa destes efeitos.

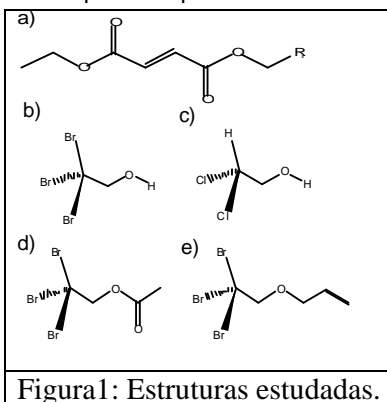


Figura1: Estruturas estudadas.

Os compostos são haletos e insaturados (figura 1a, onde $R = CBr_3, CHBr_2, CH_2Br, CCl_3, CHCl_2, CH_2Cl, e CH_3$) e seus álcoois análogos e derivados. (figura 1b, 1c, 1d e 1e).

As estruturas moleculares dos ânions radicais foram otimizadas com os métodos *ab initio* (UHF e MP2) e B3LYP com as funções de base 6-311++G**, que também foram utilizados para calcular suas densidades de spin. Os cálculos foram realizados com os programas Gaussian03 e NWChem 4.5. Para o diéster insaturado (figura 1a) com $R = CBr_3$, a densidade de spin localizou-se na região do carbono halogenado (similar à Figura 2b), para o método B3LYP, que inclui correlação eletrônica. Já para $R = CH_2Br$ e CH_3 a densidade de spin localizou-se na região da insaturação e dos ésteres (similar à Figura 2a), tanto para o método UHF (sem correlação eletrônica) quanto para o método B3LYP. Estes resultados concordam qualitativamente com dados experimentais de voltametria cíclica, onde para $R = CBr_3, CH_2Br$ e CH_3

diferentes correlação difusas e

sensível ao

NBO, que análise da átomos-

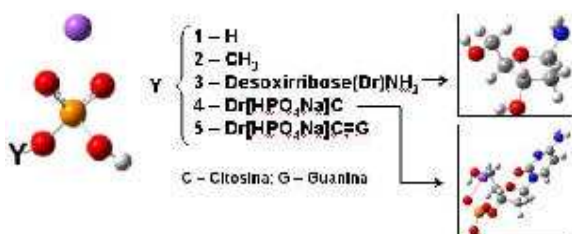
estudados ésteres

Eduardo de Castro Aguar*¹ (IC), João Bosco P. da Silva¹(PQ)

1 – Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife (PE), Brasil. *castro.eduardo@gmail.com

Palavras-Chave: DNA, Potencial de Ionização, *Ab initio*.

A condutividade molecular no DNA tem representado um amplo objeto de investigações na última década [1,2]. Neste contexto, o papel das ligações de hidrogênio (LH) entre sistemas modelo de pares de base do DNA (onde os grupos desoxirribose-fosfato são substituídos por átomos de hidrogênio) tem sido avaliado através de métodos teóricos [2]. Entretanto, com estes modelos, observa-se mudanças discretas na geometria e na distribuição de cargas apenas próximas as LH's [2]. Nesta perspectiva, a condutividade molecular ao longo da dupla fita do DNA, através das ligações, fica comprometida. Recentemente, Walch realizou cálculos do potencial de ionização (P.I.) vertical em sistemas modelos do tipo: $[R-PO_4R]Na^+$, onde R = H, desoxirribose e desoxirribose-Citosina [3]. Nesse trabalho, Walch mostrou a presença de acoplamento entre estados do grupo fosfato e da citosina. Este resultado tem nos motivado a reavaliar o papel das LH's diante de um sistema modelo mais completo, incorporando a presença da desoxirribose e de grupos fosfatos.

Figura 1 – Grupos substituintes em $YHPO_4Na$.

Neste trabalho, cálculos do P.I., nas aproximações adiabática e vertical, foram realizados nos sistemas representados na Figura 1, nos níveis *ab initio* Hartree-Fock (HF) e pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT), usando o funcional híbrido B3LYP (apenas para 1-2), com o conjunto de funções de base 6-31G através do programa Gaussian 03. Inicialmente, a geometria molecular foi completamente otimizada a nível HF para 1-5 e DFT para 1-2. Os P.I.'s de 1 e 2 são previstos em 8,22 e 9,10 eV, e em 8,72 e 8,24 eV para os cálculos HF/6-31G e B3LYP/6-31G, respectivamente. Estes resultados concordam com os reportados em [3]. Devido ao aumento do tamanho molecular para os demais sistemas, os cálculos do P.I. para 3-5 foram restringidos ao nível HF e com a aproximação vertical, nesta fase do projeto. Os P.I. calculados para 3-5, valem, 8,43 eV, 6,88 eV e 6,22 eV, respectivamente. Na Figura 2 é apresentada o HOMO associado às estruturas 3-5.

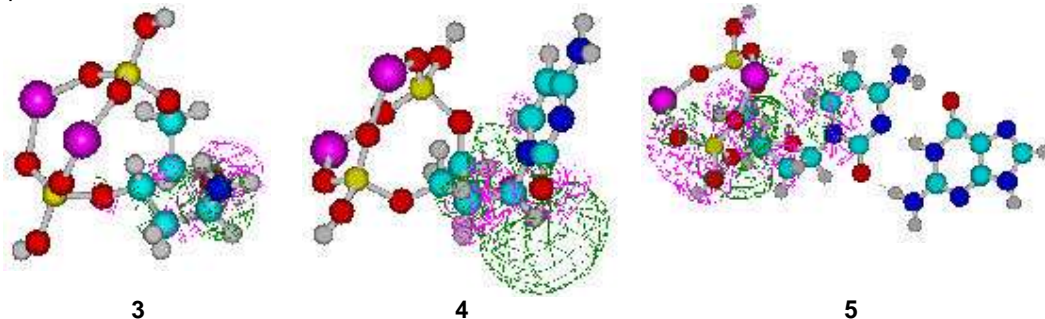


Figura 2 – Desenho do HOMO HF/6-31G para os sistemas 3-5.

Estes resultados indicam que o HOMO está localizado, principalmente, em torno do anel da desoxirribose, independentemente do grupo ligado ao anel em C1' (amina em 3 ou citosina em 4). Entretanto, quando a citosina forma um complexo de hidrogênio com a guanina 5, observa-se que o HOMO, passa a adquirir contribuições, além do anel desoxirribose, também de um dos grupos fosfatos.

Referências:

1 - A. H. Zewail, *et al.*, Proc.Nac. Acad. Sc., 97, 14052-14055(2000).2 - C. F. Guerra *et. al.* Chem. Eur. J. 5, 3581-3594(1999).

3 - S. P. Walch, Chem. Phys. Lett. 374, 496-500 (2003).

PET/SESU/MEC, CNPq, FACEPE

Ana Paula Souza Santos¹ (PG)*, Ricardo L. Longo^{1,2} (PQ)

¹Pós-Graduação em Ciência de Materiais – CCEN – UFPE – 50740-901 - Recife, PE.

*e-mail: apaulasouza@gmail.com

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

Palavras-Chaves: DFT, multipletos, camada aberta

Complexos moleculares ou materiais contendo vários centros metálicos com spins desemparelhados podem apresentar acoplamentos magnéticos entre estes centros, podendo então apresentar propriedades magnéticas que podem ser moduladas. Devido ao tamanho das moléculas ou no tratamento dos materiais, o método do funcional da densidade (DFT) é o escolhido com frequência para a determinação do acoplamento magnético J . Contudo, a existem questões pendentes quanto ao procedimento de “simetria quebrada” (BS), bem como ao desempenho dos diferentes funcionais. Recentemente, foi proposta uma modificação do funcional B3LYP, em que os pesos das contribuições de troca Hartree-Fock e local foram modificados de tal maneira a reproduzir a multiplicidade de spin de vários complexos contendo metais de transição. Este novo funcional denominado B3LYP*, além de reproduzir corretamente as multiplicidades destes complexos, forneceu propriedades termoquímicas praticamente idênticas ao B3LYP. Na metodologia BS, o acoplamento magnético é determinado como: $J = 2(E_{BS} - E_T)/(1 + S_{ab}^2)$, onde E_{BS} e E_T são as energias dos estados de simetria quebrada e tripleto, respectivamente, obtidas com o formalismo irrestrito, e S_{ab} é a integral de recobrimento entre os orbitais magnético centrados nos átomos contendo spins desemparelhados. Foi mostrado que este recobrimento pode ser aproximado por $S_{ab}^2 = \left| \langle a | b \rangle \right|^2 \cong 1 - \rho_A^2$, onde ρ_A é a densidade de spin nestes centros. Para testar o desempenho do funcional B3LYP*, realizamos cálculos de J para os sistemas modelo H–He–H e Li–He–Li para três distâncias de ligação He–X, bem como para o complexo $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$, cujo valor de J foi determinado experimentalmente e por métodos *ab initio* (DDCI). Os resultados para os sistemas modelo foram comparados com os resultados exatos para o mesmo conjunto de funções de base (6-31++G** e 3-21G). Para o complexo $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ foi utilizada a mesma geometria e funções de base descritas na literatura.

Os funcionais B3LYP e B3LYP* fornecem resultados similares para o sistema Li–He–Li, com diferenças de no máximo 8 cm^{-1} para J 's, num intervalo de -700 a -120 cm^{-1} . No caso do sistema H–He–H, diferenças significativas foram obtidas, por exemplo, para distância de ligação He–H = $1,25 \text{ \AA}$, o funcional B3LYP forneceu $J = -8393 \text{ cm}^{-1}$ comparado ao $J = -8842 \text{ cm}^{-1}$ fornecido pelo funcional B3LYP*, considerando $S_{ab} = 0$. Para o complexo $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ os valores fornecidos por estes funcionais são praticamente idênticos ($-45,5 \times -44,7 \text{ cm}^{-1}$) e, para ambos funcionais, os valores de J que mais se aproximam do valor experimental são obtidos quando $S_{ab} = 1$, isto é, no limite de forte deslocalização. De modo geral, os resultados obtidos indicam que apesar da variação dos pesos das contribuições de troca afetar significativamente as energias dos multipletos, há um aparente um cancelamento de efeitos quando na determinação dos acoplamentos magnéticos, tornando-os insensíveis às variações dos pesos destas contribuições. Cabe ressaltar, contudo, que a utilização de funcionais sem troca Hartree-Fock, por exemplo, BLYP, fornece resultados muito distintos comparados aos obtidos com o funcional B3LYP. Logo, estamos realizando um estudo sistemático em que os pesos das contribuições de troca e correlação estão sendo variados além do intervalo abrangido pelo funcional B3LYP* com o intuito de verificar a sensibilidade do J com relação aos pesos destas contribuições.

Agradecimentos: CNPq, CAPES, FINEP, PADCT, IMMC, RENAMI.

Rafael C. Barreto* (PG) barreto@if.usp.br, Kaline Coutinho (PQ) e Sylvio Canuto (PQ)

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil

Palavras Chave: Acetona, Momento de Dipolo, Método Seqüencial Monte Carlo/Mecânica Quântica

O estudo da polarização eletrônica em líquidos moleculares é crucial na compreensão e na descrição correta de suas propriedades físicas e químicas. O principal termo da energia de interação é o dipolo elétrico.

O momento de dipolo de sistemas em fase gasosa é medido diretamente, porém isso não é possível para líquidos, restando apenas medidas indiretas e estimativas baseadas na constante dielétrica. Com exceção da água, estima-se que haja um aumento de 15% a 25% no momento de dipolo da fase líquida em relação à gasosa, para a maioria dos solventes orgânicos. Em estudos anteriores, obteve-se um valor de 20% para a acetonitrila e de 40% para a água, em excelente concordância com estimativas teóricas e experimentais [1,2].

Neste trabalho usamos o método Seqüencial Monte Carlo/Mecânica Quântica [3]. Através dessa metodologia, é possível obter informações quânticas como o momento de dipolo do líquido, através de simulações clássicas da estrutura do líquido.

Realizamos uma simulação de 100000 passos de Monte Carlo no ensemble isotérmico-isobárico (NpT), 298 K, 1 atm, de 400 moléculas de acetona. Seleccionamos 200 configurações estatisticamente decorrelacionadas. Em seguida, submetemos a cálculos quânticos, aplicando teoria de perturbação de muitos corpos, em segunda ordem, na partição de Møller-Plesset usando uma base *correlation-consistent* (MP2/aug-cc-pVDZ).

A geometria e as cargas usadas para a simulação da acetona líquida foram obtidas a partir de cálculos de primeiros princípios, de forma que o momento de dipolo calculado para a fase gasosa (2,90 D) diferenciasse em menos de 1% de seu valor experimental (2,88 D). As cargas clássicas (não polarizadas) foram obtidas através do modelo CHELPG, e os parâmetros para as interações de curto alcance foram ajustados de tal forma que considerassem os efeitos de solvente da acetona.

A densidade média obtida foi de $0,7603 \pm 0,0074$ g/cm³, cujo valor difere em menos de 4% do valor experimental (0,7899 g/cm³). De acordo com a função de autocorrelação da energia, configurações separadas por 500 passos de simulação possuem menos de 10% de correlação. Analisando a função de distribuição radial (RDF), identificamos as camadas de solvatação (1^o, 2^o e 3^o) sobre uma molécula de referência, em que pontos se limitam (7,25, 11,55 e 16,35 Å) e de quantas moléculas de solvente são necessárias para incluir inteiramente cada camada (12, 50 e 143).

Desta forma, fizemos o cálculo do momento de dipolo sobre as configurações selecionadas, submetendo sucessivamente 1+12, 1+50 e 1+143 moléculas, para analisarmos a convergência quanto ao número de vizinhos a molécula de referência. Deve-se notar que as moléculas das camadas de solvatação foram descritas por cargas pontuais. Os resultados ($3,35 \pm 0,23$, $3,37 \pm 0,22$ e $3,38 \pm 0,22$ D) mostram a convergência ao se considerar até a 3^o camada no momento de dipolo da molécula de referência.

Obtivemos como resultado para o momento de dipolo da fase líquida da acetona o valor de $3,38 \pm 0,22$ D, o que representa um aumento de 17% em relação à fase gasosa. Adicionalmente, um processo iterativo foi desenvolvido de tal forma que as cargas nos sítios atômicos e o momento de dipolo molecular são autoconsistentes. Esse procedimento leva a um aprimoramento do dipolo do líquido e abre uma perspectiva para o desenvolvimento de potenciais eletrostáticos.

[1] K. Coutinho, R.C. Guedes, B.J. Costa Cabral, S. Canuto, *Chem. Phys. Lett.* **369** (2003) 345

[2] R. Rivelinho, B.J. Costa Cabral, K. Coutinho, S. Canuto, *Chem. Phys. Lett.* **407** (2005) 13

[3] S. Canuto, K. Coutinho, *Adv. Quantum Chem.* **28** (1997) 89

Thiago Messias Cardozo¹(PG)*, Marco Antonio Chaer Nascimento¹(PQ) e-mail: thiago@chaer.iq.ufrj.br

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

Palavras-Chave: hiperpolarizabilidade, ótica não-linear

No passado, a busca por materiais com propriedades óticas não-lineares (NLO) se dava pela síntese e teste de moléculas desenhadas com algumas regras rudimentares. Este procedimento, de tentativa-e-erro, foi substituído por uma abordagem mais racional, usando cálculos de propriedades como a hiperpolarizabilidade, e a criação de modelos de desenho com base no conhecimento obtido destes estudos. O modelo de desenho mais utilizado é o *push-pull*, onde um grupo doador de elétrons é conectado a um grupo receptor de elétrons através de um espaçador, em geral um sistema conjugado plano ou quase plano. Este modelo costuma gerar moléculas com altos valores calculados de hiperpolarizabilidade. No entanto, os materiais obtidos geralmente apresentam pouca ou nenhuma atividade ótica não-linear, devido à tendência que as moléculas desenhadas com este modelo apresentam em formar empilhamentos centro-simétricos, quando em forma cristalina, o que cancela as propriedades óticas não-lineares.

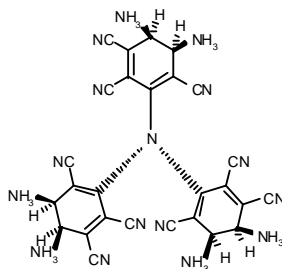
Neste trabalho foi utilizado um modelo de desenho onde uma unidade central, não-plana, receptora de elétrons, é conectada a um ou mais grupos doadores de elétrons. Uma vez que as moléculas assim desenhadas são não-planas, torna-se mais difícil a formação de cristais centro-simétricos. Este modelo também permite, pelo posicionamento apropriado dos grupos doadores de elétrons, a otimização dos componentes octupolares da hiperpolarizabilidade.

As unidades centrais escolhidas para estudo foram: 1,2,3,4-ciano-1,3-ciclo-hexadieno (1a), 1,2,4,5-ciano-1,4-ciclo-hexadieno (2a), 1,2,3,4-fluoro-1,3-ciclo-hexadieno (1b), e 1,2,4,5-fluoro-1,4-ciclo-hexadieno (2b). Os grupos doadores de elétrons escolhidos foram: *-amino(-am)*, *-trans-etileno-2-amino(-etam)* e *-etileno-2,2-diamino(etdiam)*

As moléculas foram construídas usando duas regras: 1) as posições R1, R2, R3 e R4 foram substituídas duas a duas, em posição *cis* e *trans* por substituintes iguais; 2) as duas posições não utilizadas com átomos de hidrogênio. Desta forma foram geradas 24 moléculas diferentes. As geometrias das moléculas foram otimizadas em nível DFT/B3LYP/6-31G**+, e as propriedades calculadas com o método CPHF/6-31G**+. Todos os cálculos foram feitos usando o programa JAGUAR 5.5. Foram também conduzidas separações das contribuições dipolares e octupolares para a hiperpolarizabilidade usando o esquema de separação proposto por Zyss *et al.*

Das moléculas calculadas, destacam-se, com mais altos valores calculados de β , as (1a)-*cis-etam*, (1a)-*trans-etam*, a (1a)-*trans-etdiam* e a (2a)-*cis-etam*, todas com pelo menos um componente tensorial com módulo maior que 400 u.a.

Várias das moléculas apresentaram componentes dipolares e octupolares com sinais inversos, resultando em valores pequenos de elementos tensoriais. Numa tentativa de eliminar este problema, uma outra classe foi desenhada, com geometria pirâmide-trigonal, com base nas moléculas da primeira classe. Uma das moléculas obtidas está representada a seguir.



Algumas das moléculas desta nova classe apresentam um aumento significativo nos elementos tensoriais, e não têm um número apreciável de componentes octupolares e dipolares com sinais inversos. Das moléculas desta classe, calculadas até o momento, destaca-se a construída com base na (1a)-*cis-etam*, com elemento do tensor β de módulo próximo a 600a.u.

Financiamento do Projeto: CAPES, CNPq, FAPERJ, Instituto do Milênio de Materiais Complexos

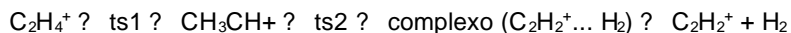
*Fabio Paranhos¹ (PG), Maria Cristina R. da Silva¹(PQ) e Edílson C. da Silva¹(PQ).

*paranhosf@iq.ufrj.br

1- Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ
Palavras-chave: cátion etileno, vias de dissociação, cátion acetileno.

Os processos dissociativos unimoleculares do cátion etileno vêm sendo investigados por nosso grupo. Recentemente, relatamos resultados pertinentes ao processo de dissociação do cátion etileno em cátion vinila e hidrogênio atômico ($C_2H_4^+ ? C_2H_3^+ + H$)¹. O presente trabalho tem por objetivo investigar a via dissociativa do cátion etileno em cátion acetileno e hidrogênio molecular, descrito pela reação título. Métodos de funcional de densidade (B3LYP) e *ab-initio* (MP2 e CCSD(T)), realizados com base de qualidade *triple-zeta* (6-311G(d,p)), foram utilizados para caracterizar as estruturas estacionárias ao longo do caminho de dissociação, mediante cálculos de otimização de geometria e de frequências vibracionais. Cálculos de caminho de reação (IRC) foram também realizados visando estabelecer a conectividade das estruturas encontradas.

Os resultados obtidos revelam que a dissociação de $C_2H_4^+$ em $C_2H_2^+$ e H_2 pode, a exemplo do que ocorre com o etileno neutro, ocorrer ao longo de duas vias distintas: a do etilideno (CH_3CH) e a do vinilideno (H_2C_2). No caso do cátion, a via dissociativa etilidênica é energeticamente mais favorável que a vinilidênica. Nossos resultados mostram que a dissociação do cátion etileno ao longo da via etilidênica é um processo endotérmico que ocorre sem, ou quase sem, barreira de energia, de acordo com a descrição de cada método utilizado, ao longo da seqüência de etapas



Nesse esquema, ts1 e ts2 representam estruturas de transição que conectam duas formas estáveis, mínimos locais ao longo da superfície de energia potencial da reação, entre si.

Nossos resultados indicam que a energia de aparecimento (EA) do cátion acetileno é bem descrita pelo método CCSD(T), como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Energias de aparecimento do $C_2H_2^+$ calculadas com base 6-311G(d,p).

Método	B3LYP	MP2	CCSD(T)	Experimental ²
EA/eV	13,27	13,31	13,11	13,14

¹F. Paranhos, M.C.R. Silva, E.C. da Silva, *Anais da XXVIII Reunião Anual da SBQ*, Poços de Caldas, 2005.

²M. Malow, F. Güthe, K-M. Weitzel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999), 1424.

*Gunar Vingre Mota¹(PG) e Fábio Paranhos¹(PG)

*gun@iq.ufrj.br

2- Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ
Palavras-chave: SiCl_4 , NEXAFS, EICVOM, (Z+1)-core.

Processos induzidos por fótons em superfícies sólidas têm atraído muita atenção, não somente nas ciências fundamentais, mas também, para aplicações tecnológicas, uma vez que possibilitam a sintetização de novos materiais através de reações não-térmicas¹. O estudo das quebras seletivas de ligações químicas em filmes poliméricos, através da excitação eletrônica por raios-x moles² teve grande avanço com a utilização da radiação síncrotron. As diferentes energias de ligação de elétrons do caroço (para diferentes átomos), são suficientemente grandes para permitir uma excitação seletiva dos diferentes sítios de ligação em ambientes químicos distintos nas moléculas³. A seletividade na quebra de uma ligação é realizada a partir do espectro experimental de NEXAFS com respeito às transições a partir da excitação de caroço. A partir do espectro é possível excitar seletivamente um específico elemento ou uma específica ligação química, desta forma é possível quebrar uma ligação ao redor de um específico elemento.

No presente estudo, o modelo do equivalente iônico de caroço dos orbitais de valência (EICVOM)⁴, mais conhecido como (Z+1)-core, foi empregado para estimar energia seletiva de quebra de uma ligação do SiCl_4 , para as excitações da borda K do Cloro ($h\nu = 2823$ eV), a partir de cálculos RHF com base de qualidade *triple-zeta*, 6-311++G(d). As energias estimadas correspondem às excitações de caroço de um espectro de NEXAFS. O valores apresentados correspondem as energias das principais transições com respeito as posições dos picos que correspondem a quebra de ligação Si-Cl, A ($h\nu = 2823$ eV), B(2824 eV) e C(2828 eV), que são originadas de $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ ($8a_1$), $\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$ ($8t_2$) e de uma dupla excitação ($\text{Cl } 1s \rightarrow \sigma^*$), respectivamente. A desorção do Cl^+ é gerado, principalmente, pela ressonância σ^* com diferentes simetrias $8a_1$ e $8t_2$ (picos A e B), como pode ser visto no espectro experimental de NEXAFS⁵ para o SiCl_4 e para o espectro de rendimento de Cl^+ , como pode ser visto na figura 1.

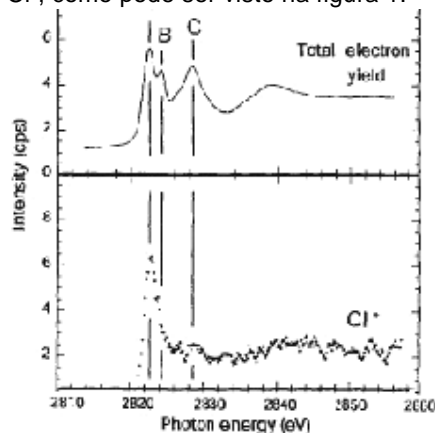


Figura 1 – espectro de NEXAFS e de rendimento iônico de Cl^+ de SiCl_4 ⁵.

¹Y. Baba, Low Temp. Phys. 29(3), march 2003.

²S. R. Marques et al., "Single-Bunch injection system for the LNLS Booster injector", private communication.

³M. C. K. Tinone et al., J. Chem. Phys. 100 (1994) 5988.

⁴W.H.E. Schwarz, R.J. Buenker, Chem. Phys. 13 (1976) 153.

⁵Y. Baba, K. Yoshii and T. A. Sasaki, Surface Science, Volume 376, Issues 1-3, 10 April 1997, Pages 330-338.

Agradecimentos à **Capes** e ao **CNPq**

Márcio Soares Pereira (PG), Marco Antonio Chaer Nascimento (PQ)
e-mail: chaer@iq.ufrj.br

Departamento de Físico-Química – Instituto de Química da UFRJ – CT, bloco A, sala 412 – Cidade Universitária – 21949-900 Rio de Janeiro, RJ – BRASIL

PALVRAS-CHAVES *desidrogenação, zeólita, gálio,*

Zeólitas são usadas amplamente como catalisadores, principalmente na indústria do petróleo e derivados. A presença de sítios ácidos de Brønsted está intimamente relacionada com a atividade catalítica destas zeólitas. Portanto, os processos catalíticos quase sempre envolvem o caráter ácido ou básico da estrutura zeolítica. A inclusão de espécies metálicas, como gálio e ferro, nas estruturas zeolíticas, tem sido alvo de grande interesse, uma vez que estas modificam a capacidade catalítica destas zeólitas, tanto em nível de atividade quanto de seletividade.

Algumas zeólitas modificadas com gálio têm sido usadas em processos de aromatização de parafinas leves (processo CYCLAR), resultando num aumento, tanto de atividade quanto de seletividade. O papel do gálio nessas seqüências de reações ainda é obscuro, no entanto. Com isso, fica claro o interesse de se estudar reações catalisadas por zeólitas, e zeólitas modificadas.

No processo de aromatização, uma das primeiras etapas envolve a desidrogenação dos reagentes. Assim sendo, foram estudadas as reações de desidrogenação de alcanos leves usando como modelo de zeólita clusters com cinco átomos tetraédricos (aglomerados do tipo T5), com gálio não-estrutural (trocado) sob a forma de dihidreto de gálio (GaH_2)⁺. Os mecanismos das reações estudadas foram investigados em nível de cálculo DFT (B3LYP) usando a base 6-31G** e 6-311G**.

Foram examinados dois mecanismos de desidrogenação distintos, um mecanismo em 3 etapas, onde a eliminação de hidrogênio molecular e a formação de olefinas ocorrem em etapas diferentes, e um mecanismo concertado, onde estas etapas ocorrem simultaneamente. As energias de ativação aparente para algumas das reações estudadas estão dadas a seguir:

Energias de Ativação em kcal/mol		
	3-Etapas	Concertado
Etano	55	65
Propano	51	64
Butano	51	63
Isobutano	57	62

Embora as energias de ativação para as reações concertadas sejam em geral maiores do que as reações em 3 etapas, estas últimas requerem extensos rearranjos conformacionais entre as suas etapas. Estas alterações se tornarão desfavoráveis, uma vez considerado o efeito estérico da cavidade. Daí a importância do mecanismo concertado, o qual pode se tornar dominante quando incluído os efeitos da cavidade zeolítica.

(CAPES, CNPq, Finep, PRONEX, FUJB, Instituto do Milênio de Materiais Complexos)

Atividade de Zeólitas HZSM-5 e HY nas Reações de Desidrogenação e Craqueamento

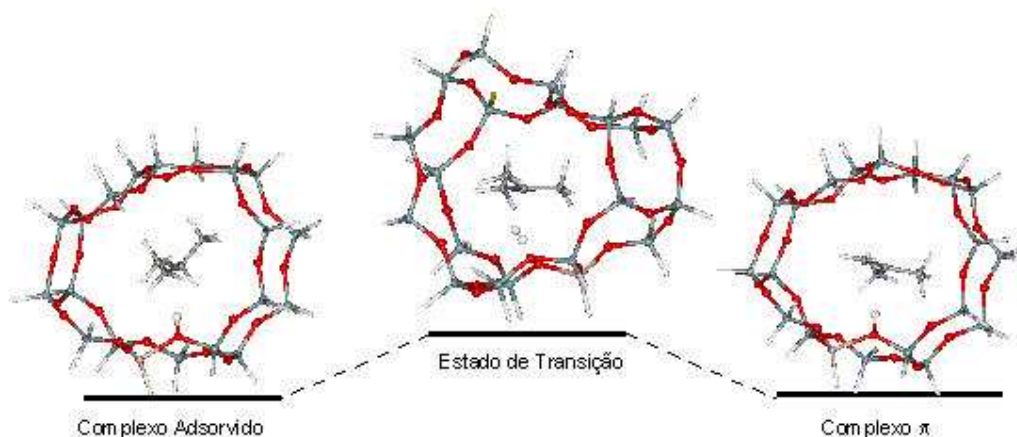
Ivan Milas (PQ), Marco Antonio Chaer Nascimento* (PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRJ - Cidade Universitária, CT, Bloco A, Sala 412, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21949-900; e-mail:chaer@chaer.iq.ufrj.br

Palavras-Chaves: zeólitas, craqueamento, desidrogenação

As zeólitas são amplamente usadas como catalisadores em alguns processos petroquímicos comerciais. Apesar da atividade catalítica das zeólitas ser considerável ainda não pode ser comparada à dos catalisadores líquidos. Com o intento de desenvolver zeólitas mais eficientes é necessário obter informações detalhadas, de como os mecanismos das reações catalisadas são afetados por variações das condições de reação dentro da zeólita.

Neste trabalho fizemos um estudo teórico da atividade de zeólitas HY e HZSM-5 nas reações de desidrogenação (figura) e craqueamento. O estudo foi desenvolvido utilizando métodos DFT para propor mecanismos para as duas reações. A atividade catalítica das zeólitas foi simulada usando aglomerados modelo, que descrevem com acurácia, não somente a região do sítio ácido, mas também da cavidade zeolítica. Variando o tipo de aglomerado utilizado podemos comparar os mecanismos das duas reações, em ambas as zeólitas, com o intuito de entender como o tipo de zeólita, o tamanho da cavidade e razão silício-alumínio, influenciam a energia de ativação destas reações.



Construíram-se perfis das reações de desidrogenação e craqueamento nos aglomerados 20T (HZSM-5), com um e dois sítios ácidos por cavidade, e 32T (HY), e obtiveram-se os valores das energias de ativação das duas reações. Os resultados mostram que:

- 1) Usando aglomerados-modelo que possibilitam a descrição dos efeitos da cavidade, as energias de ativação são aproximadamente 10 kcal/mol mais baixas quando comparados com as obtidas com os aglomerados convencionais;
- 2) Os mecanismos das reações de desidrogenação e craqueamento não sofreram mudanças apreciáveis com a inclusão dos efeitos da cavidade;
- 3) A força dos sítios ácidos não depende do diâmetro da cavidade no qual se encontram. Os sítios ácidos nas principais cavidades das zeólitas HZSM-5 e HY, são equivalentes com respeito às reações de desidrogenação e craqueamento;
- 4) A atividade observada de um sítio ácido depende da natureza do estado de transição, do tamanho do substrato em relação ao volume da cavidade e acessibilidade do sítio ácido;
- 5) A presença de mais de um sítio ácido por cavidade, zeolítica pode aumentar a energia de ativação de uma reação;

(CNPq, FAPERJ, PRONEX, Instituto do Milênio de Materiais Complexos)

Estudo da Reação de Desidrogenação de Isobutano Catalisada por Zeólitas em Presença de Ácidos de Lewis

Ivan Milas (PQ), Marco Antonio Chaer Nascimento* (PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRJ - Cidade Universitária, CT, Bloco A, Sala 412, Rio de Janeiro, RJ, CEP 21949-900; e-mail: chaer@chaer.iq.ufrj.br

Palavras-Chaves: zeólitas, ácidos de Lewis, desidrogenação

O aumento da eficiência dos processos catalítico de hidrocarbonetos em zeólitas e outros ácidos sólidos está atraindo cada vez mais atenção na indústria petroquímica. A eficiência dos processos catalíticos pode ser alterada usando zeólitas diferentes, mas também modificando a região do sítio ácido dentro da mesma zeólita. A zeólita Y, por exemplo, exibe um comportamento catalítico diferente quando submetida ao processo de desaluminização. Esta diferença é atribuída à presença de sítios ácidos de Lewis presentes na cavidade da zeólita. Estudos indicam que são espécies de alumínio fora da rede zeolítica e que provavelmente são coordenadas com moléculas de água. A identificação destas espécies, porém, é muito complexa e até hoje não se conhece a natureza exata delas.

Neste trabalho, propusemos três espécies de alumínio fora da rede, que consideramos prováveis produtos do processo de desaluminização e verificamos a influência delas no mecanismo e na energia de ativação da reação de desidrogenação do isobutano.



Além das espécies de alumínio fora da rede, consideramos também o efeito da presença de ácidos de Lewis mais fortes, como o trifluoreto de boro. Os estudos foram feitos usando métodos DFT (B3LYP) e base 6-31G**. Os resultados obtidos mostram que:

- 1) As espécies catiônicas de Al_{FR} , quando adsorvidas no sítio ácido, podem baixar consideravelmente a energia de ativação da reação de desidrogenação, enquanto a adsorção de espécies neutras de Al_{FR} aumenta a energia de ativação. A atividade total da zeólita desaluminizada vai depender, em parte, do tipo de espécies de Al_{FR} presentes no seu interior;
- 2) A adsorção de espécies neutras de Al_{FR} , junto com a água, aumenta a energia de ativação da reação de desidrogenação, porém não tem um efeito apreciável na energia de ativação da protonação do isobuteno.
- 3) A adsorção de BF_3 e água ao sítio ácido pode induzir mudanças nos mecanismos de reações em zeólitas, por possibilitar a formação de carbocátions estáveis de alcanos leves dentro da cavidade zeolítica;

Theoretical Bond Lengths and Their Transferability

Glauciete S. Maciel(PG)¹, João B. L. Martins(PQ)² e Edgardo García(PQ)²
ciete@impact.dyn.unipg.it

¹Dipartimento di Chimica, Università di Perugia - Italia

²Laboratório de Química Computacional – Instituto de Química – UnB

Keywords: bond lengths, transferability, force fields

In the development and validation of force fields bond lengths and angles are necessary parameters determining molecular geometries. There is a relative abundance of experimental data, but these represent average values obtained for molecules which have large structural diversity and that involves the surrounding, that not always reproduce the same conditions of simulated systems. In the case of non-existent or improper data, values obtained with semiempirical and ab initio methods can be used in the simulations.

The present work examines the effects of topological neighborhood and choice of theory levels on bond lengths, for use in force field parameterizations. Bond lengths were calculated with semiempirical methods (AM1, PM3 and MNDO) and HF, B3LYP, B3PW91, MP2 theory levels with 6-31G* basis set, for a test set of 500 bonds and compared with experimental values. In order to determine neighborhood effects, we used bond lengths calculated with AM1 and HF/6-31G* methods for a test set of 2,840 and 2,296 molecules, respectively, containing approximately 85,000 bond lengths. The atomic descriptor Qcode¹ was applied to represent the topological neighborhood.

Our results indicate that all optimization methods perform moderately well reproducing experimental

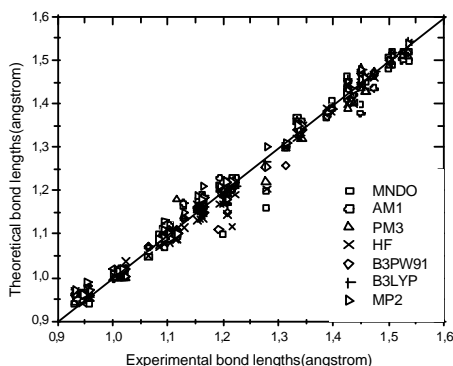


Figure 1 –
Theoretical bond
lengths calculated
with several

bond lengths (Figure 1), with correlation coefficients greater than 0,989 and that bond lengths have a small dependence on radial neighborhood (Figure 2), with average rms smaller than 0.02 Å, except for C – F bond, when considered the first radial neighborhood.

(1) Edgardo García, J. Chem. Inf. Comput. Sci., 42, 1370-1377, 2002.

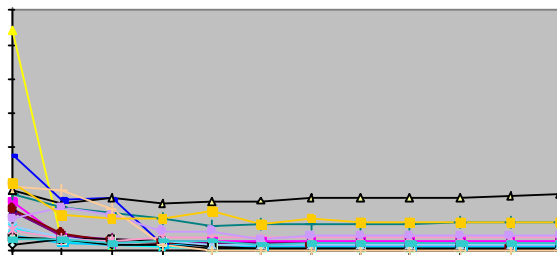


Figure 2 – Deviations (Å) obtained with several radial
neighbor numbers

A QM/MM HYBRID SIMULATION OF 3-ACETYLINDOLE UV ABSORPTION SPECTRA IN WATER SOLUTION

Marcos S. Amaral¹ (PQ), Olívia O. de S. Campos² (PQ), Rosimeire P. A. da Cruz² (PG), Edgardo Garcia² (PQ), Amarílís de V. F. Neder² (PQ)

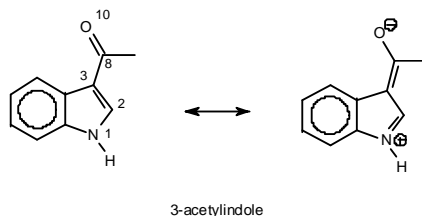
marcos@dfi.ufms.br

¹Departamento de Física, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, C.P. 549, CEP 79070-900, Campo Grande-MS, Brasil

²Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, C.P. 04478, CEP 70904-970, Brasília-DF, Brasil

KEYWORDS: absorption spectra, molecular dynamics, 3-acetylindole

Similar to indole-3-carboxaldehyde, 3-acetylindole (3AI) has been referred to as a vinylogous amide, attributed to a resonance interaction between the indole ring and the carbonyl group.



The significant contribution of the zwitterionic canonical form accounts for the distinguishing properties of 3-acetylindoles relative to other aromatic ketones and aldehydes. In the solid state, as observed by X-rays crystallography, the N1-C2 bond length is shorter and C2-C3 is longer than in indole¹. Also, the conjugation shifts the carbonyl infrared absorption frequency toward longer wavelengths (1613 cm⁻¹) in comparison to other aromatic ketones¹. Other evidences are the diminished chemical reactivity of the carbonyl group toward nucleophilic addition^{1,2}. In order to check if in solution the contribution of this zwitterionic structure could be responsible for these particular properties, we performed a simulation of the ultraviolet absorption spectrum of a water solution of the 3AI zwitterionic structure.

In this work we present results of quantum mechanics / molecular mechanics (QM/MM)^{3,4} hybrid simulation of a 3AI zwitterionic molecule surrounded by a cubic box of 470 water molecules, using the computational package THOR-H⁵. While the water molecules were treated classically by the extended simple-point-charge (SPC/E) model, 3AI zwitterion atomic coordinates were described either by quantum mechanics applying the AM1 semi-empirical Hamiltonian or from X-rays crystallographic data (fixed geometry). Theoretical optical absorption spectra were obtained by the INDO/S-CIS semi-empirical method in four different physical conditions: 1) in *vacuo*; 2) using a dielectric continuum model; 3) applying the explicit charges of classical water, and 4) including some water molecules explicitly represented in the quantum calculation, with or without the remaining classical charges.

According to our results, the solvent effect seems to produce a slight blue shift of the absorption bands. The theoretical bands obtained are closer to the indolium cation experimental UV bands (200, 234, 240, 278nm) than to 3AI experimental absorption bands in water (208, 242, 260, 300 nm)⁶. Further simulations are being conducted to quantify the spectral contributions of the solvent and the 3AI geometries.

References:

- [1] CRUZ, R. P. A. **Estudos objetivando a obtenção de intermediários versáteis para a síntese de alcalóides da família aspodosperma, via reações de cicloadição, intra e intermoleculares**, 2001, 158 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2001.
- [2] SUNDBERG, R. J. **The Chemistry of Indoles** New York: Academic Press, 1971. 489 p.
- [3] Warshel, A., Levitt, M. *J. Mol. Biol.* **1976**, *103*, 227.
- [4] Monard, G., Loos, M., Thery, V., Baka, K., Rivail, J. L. *Int. J. Quant. Chem.* **1996**, *58*, 153.
- [5] LOOS, M., CASSIANO, M. M., DARDENNE, L. E. **Computational Package THOR-H** based on Pascutti, P. G., Mundim, K. C., Ito, A. S., Bisch, P. M. *J. Comp. Chem.* **1999**, *20*, 971.
- [6] Andonovski, B. A.; Stojkovic, G.M. *J. Serb. Chem. Soc.* **1999**, *64*, 775.

Jordan Del Nero ^{1,*} (PQ), Rodrigo Gester ¹ (PG), Rudson C. Ferreira ¹ (IC),
Herbert C. Georg ² (PG), Kaline Coutinho ² (PQ), Sylvio Canuto ² (PQ)

¹ Física de Materiais da Amazônia, Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém, (PA)

² Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970, São Paulo (SP)

jordan@ufpa.br

Keywords: Methyl Orange, QM/MM, UV-Vis.

In recent years the theoretical investigation of molecular systems in the liquid phase has attracted considerable attention. Indeed, solvent effects play a very important role in physical-chemistry.

The study of solvation of organic molecules is very important to understand chemical reactivity and spectral changes in the liquid phase. The possibility of color changes on solvation may be used as pH indicators. Due to its sudden color change in response to a relatively narrow window of variation of the protonic concentration under acidic conditions, methyl orange (MO) is a well-known indicator of the titration of weak bases with strong acids. In common with other pH indicators, there is the less discussed fact that changes in the pH of the medium modify its linear optical properties. As an azobenzenoid molecule, MO can suffer photoisomerization between the *cis* and *trans* forms, a phenomenon that has been investigated through the measurement of its susceptibilities when dispersed in a polymeric film. Light-induced orientation effects that are important for rigid samples play a lesser role in solution studies, where the maximum of the absorption spectra shift to longer wavelengths with the increase of the protonation level and of the solvent polarity. The MO dipole moment of the gas phase (~ 25 D) is several times larger than the dipole moment of usual related molecules (for instance the stilbenoids dipole moment is ~ 3.0 D).

The main topic of this work is to investigate the solvatochromic shift of MO in water at room temperature. For this we use the sequential Monte Carlo Quantum Mechanics methodology (K. Coutinho, S. Canuto, Adv. Quantum Chem. **28** (1997) 89).

Using the radial distribution function obtained from the MC simulation we extracted configurations of MO surrounded by the first, second, third and outer solvation shells. The first shell is composed of MO surrounded by 7 water molecules. The second, third and fourth are composed respectively of MO and 83, 183 and 235 water molecules. This allows a systematic analysis of the contribution of the different hydration shells. These structures are used in super-molecular calculations of the absorption spectrum. The results below show the calculated shift as compared with an experimental result obtained for solgel in water.

The results presented on table for the difference between the acidic and basic forms shown that the first and second solvation shells are not enough to get a good agreement with experimental values. As it can be seen convergence of the calculated shift is obtained only after the third hydration shell (183 w). This is not unexpected considering that the very large dipole moment of MO polarizes water molecules locating at large distances. Unfortunately, there are no direct experimental results. However, the theoretical results compare favorably with the experimental results obtained for solgel.

Main transitions for absorption spectra of MO in acidic and basic forms with 7, 83, 183 and 235 water molecules and experimental values for Solgel+MO+water ^{*}.

M.O.	Main Transition (cm ⁻¹) (Theoretical Results)				Experimental Transition [*] (cm ⁻¹) Solgel+w
	7w	83w	183w	235w	
Acidic	20991 ± 545	21851 ± 371	22944 ± 387	23151 ± 367	19608
Basic	30141 ± 177	29757 ± 308	28968 ± 435	28717 ± 397	25641
Basic - Acidic	9150 ± 722	7906 ± 679	6024 ± 822	5566 ± 764	6033

^{*} A. Galembeck, S.B.C. Silva, J.A.P. Silva, J. Del Nero, *Optical Materials* **24** (2004) 637.

Sponsors: PROINT-UFPA/04-05, CAPES, CNPq and FAPESP.

Flávia de S. Lins Borba¹ (IC)*, Sidney R. Santana² (PG), Ricardo L. Longo¹ (PQ)

*e-mail: borbinha10@yahoo.com.br

¹Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife-PE.

²Pós-Graduação em Ciência de Materiais – CCEN – UFPE – 50740-901 - Recife, PE.

Palavras-Chave: quimiometria, dinâmica molecular, difusão.

Vidros oxifluoretos com composições variadas estão sendo cada vez mais explorados tecnologicamente, por conservarem as propriedades de estabilidade química dos vidros óxidos e ópticas dos vidros fluoretos. Por exemplo, vidros com composição 56,4% PbF_2 – 37,6% GeO_2 – 3% Al_2O_3 – 3% Ag_2O , após tratamento térmico 280°C, formam rapidamente um filme de prata na superfície. Com o objetivo de compreender, e se possível prever, as propriedades destes vidros, realizamos simulações de dinâmica molecular (DM) de uma matriz mais simples, a saber, 40 PbF_2 -60 GeO_2 . Foi dada ênfase à dinâmica de partículas esféricas neutras (Pn) nesta matriz que mimetizam os átomos de prata obtidos durante o tratamento térmico da matriz mais complexa citada anteriormente. O potencial de interação entre os íons tem um termo repulsivo exponencial adicionado ao termo de interação Coulômbica entre as cargas formais dos íons. Os parâmetros da parte repulsiva foram obtidos da literatura para a mesma matriz. As interações íon-partícula neutra (Pn) e Pn-Pn foram representadas pelo potencial de Lennard-Jones, sendo que os parâmetros σ (valor da distância para a qual o potencial se anula) e ϵ (profundidade do poço atrativo) foram variados de modo a estabelecer a dependência das propriedades das Pn's com o potencial de interação. Foram escolhidos valores de σ e ϵ compatíveis com as propriedades dos átomos de prata e com pequenos agregados de átomos de prata, tipicamente, σ foi variado 0,1 a 0,4 nm em incrementos de 0,1 nm e ϵ de 0,2 a 1,0 eV em incrementos de 0,2 eV. Foram estudados sistemas contendo 15 e 30 Pn's em caixas de simulação contendo cerca de 2000 e 4000 íons. As temperaturas variaram de 300 a 1400 K em intervalos de 100 K, dando-se ênfase às temperaturas de 500, 600 e 800 K, próximas ao tratamento térmico e à temperatura de transição vítrea. Dependendo dos valores de σ e ϵ , os coeficientes de difusão das Pn's podem ser da mesma ordem até milhares de vezes maiores que os coeficientes de difusão do fluoreto, que é o íon de maior mobilidade na matriz. Para determinar a influência dos parâmetros do potencial e de outras variáveis da simulação sobre os coeficientes de difusão das Pn's utilizamos a análise de componentes principais (PCA) ao conjunto de dados das simulações DM. As três primeiras componentes principais: PC1, PC2 e PC3, explicam aproximadamente 93% da variância. Os pesos revelaram que as variáveis de maior influência sobre a primeira componente são os parâmetros σ relativos às interações íon-Pn e Pn-Pn, e o número de partículas total contidas no sistema. Essas variáveis possuem correlação inversa com os coeficientes de difusão das Pn. A correlação inversa entre os parâmetros σ e o coeficiente de difusão deve ser devida ao aumento da seção de choque de espalhamento (número de colisões) das Pn's com o aumento de σ . Contudo, a dependência com o número de partículas foi inesperada, e pode estar relacionada com os erros estatísticos associados às médias com 15 e 30 partículas somente. As variáveis de maior peso na PC2 são os parâmetros ϵ das interações íon-Pn e Pn-Pn, e também possuem correlação inversa com os coeficientes de difusão das partículas neutras. Isto deve ser devido ao aumento da interação atrativa das Pn's com a matriz, dificultando, portanto, a sua mobilidade. É interessante notar que temperatura aparece como a variável de maior peso somente na PC3, possivelmente porque a mobilidade das Pn's apresenta pequena energia de ativação e, portanto, a energia térmica para a ativação da difusão seja menos importante que as interações entre as Pn's e a matriz. Para estabelecer os efeitos do tamanho das caixas de simulação, bem como minimizar os erros estatísticos, estamos realizando simulações com tamanho crescente do número de partículas e observando se há convergência quanto aos coeficientes de difusão. Além disso, a forte diminuição dos coeficientes de difusão das Pn's com o aumento σ indica que as nanopartículas de prata não devem ser as formadoras do filme superficial, e sim os átomos de prata que difundem para a superfície.

(Agradecimentos: PET-SESu-MEC, CAPES, CNPq, RENAMI, PADCT, IMMC, FINEP)

Mírian S. Costa (PG), Márcia M. C. Ferreira (PQ)*

*marcia@iqm.unicamp.br

Instituto de Química / Universidade Estadual de Campinas - Unicamp / Campinas – SP / CEP: 13083-970

Palavras-Chaves: artemisinina, heme, cálculo semi-empírico.

No desenvolvimento e descobrimento de uma droga é de suma importância conhecer seu mecanismo de ação, pois auxilia no desenvolvimento de novas drogas mais efetivas. Normalmente a droga tem seu efeito mediado por um alvo específico, um receptor. Caso a estrutura do complexo droga-receptor seja conhecida, as interações entre a droga, que no estudo em questão é a artemisinina, e o receptor (heme) podem ser investigadas com mais detalhes. O objetivo deste trabalho foi investigar teoricamente a interação existente entre a artemisinina (QHS) e o heme, estudando a barreira de rotação entre ambos. Durante esta etapa utilizaram-se os programas SPARTAN e TITAN, com o método semi-empírico PM3. Existem vários estudos a respeito da interação heme-artemisinina. Tonmunphean e colaboradores^{1,2} estudaram a interação entre a artemisinina e 29 derivados e o heme e entre a artemisinina e cinco tipos diferentes de estruturas do heme. Cheng e colaboradores³ analisaram a interação existente entre o heme e 23 análogos da artemisinina. Pinheiro e colaboradores⁴, pertencentes ao nosso grupo de pesquisa, analisaram a interação existente entre a artemisinina e quatro análogos da mesma com o heme. Para os cálculos à vácuo, observou-se que a região de menor energia entre o heme e a artemisinina compreende os ângulos de rotação entre 20,00 a 80,59°. Foi feito o refinamento da barreira rotacional neste intervalo, obtendo a menor energia ($\Delta H_f = - 100,86 \text{ kcal mol}^{-1}$) existente no complexo QHS-heme corresponde ao ângulo de rotação de 51,90°. Na configuração de menor energia entre o heme e a artemisinina foram encontradas 22 interações C-H... π que estão de acordo com os valores permitidos de 2,0 Å a 3,0 Å (erros de $\pm 0,1 \text{ Å}$). Analisando o potencial eletrostático da conformação mais estável do complexo QHS-heme, tem-se uma idéia da distribuição das regiões polares (em vermelho), a qual encontra-se ao redor da ligação peróxido. As partes polares e hidrofóbicas (grupos metil) do fármaco estão respectivamente direcionadas para as partes polares (área central Fe-N) e hidrofóbicas (grupos metil e etil) do receptor heme. Basicamente somente o anel da porfirina e quatro átomos da artemisinina foram fixados. Devido os grupos propionatos do heme estarem fixos durante os cálculos em questão, não se observaram interações efetivas entre os átomos de oxigênio destes grupos com os átomos de hidrogênio da artemisinina. A conformação de menor energia do complexo solvatado heme-QHS possui seis ligações hidrogênio com os grupos propionatos. Estas ligações hidrogênio conferem estabilidade ao complexo, gerando uma estrutura que possui menor calor de formação ($\Delta H_f = - 700,168 \text{ kcal mol}^{-1}$) que aquela realizada com cálculos à vácuo.

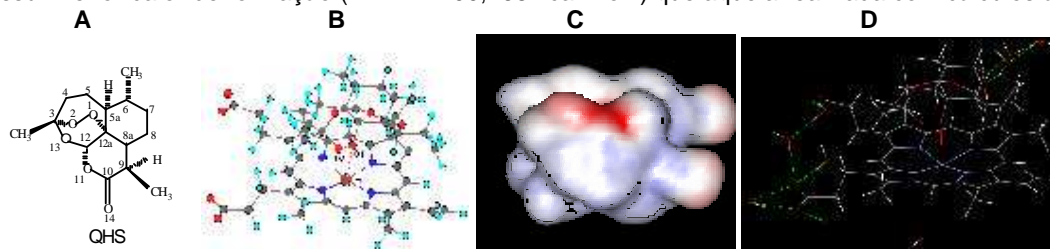


Figura: A: Estrutura da artemisinina. B: Conformação de menor energia entre artemisinina-heme, onde os átomos do ângulo diedro estão destacados. C: Potencial eletrostático para a conformação de menor energia. D: Conformação de menor energia para o complexo heme-QHS solvatado, onde as ligações de hidrogênio estão em verde.

¹Tonmunphean, S.; Parasuk, V.; Kokpol, S. *J. Molec. Model.*, 7,26-33, 2001. / ²Tonmunphean, S.; Parasuk, V.; Kokpol, S. *Quant. Struct. Act. Relat.*, 19, 475-483, 2000. / ³Cheng, F.; Shen, J.; Luo, X.; Zhu, W.; Gu, J.; Ji, R.; Jiang, H.; Chen, K. *Bioorg. Med. Chem.*, 10, 2883-2891, 2002. / ⁴Pinheiro, J. C.; Kiralj, R.; Ferreira, M. M. C. *QSAR & Combinatorial Science*, 22, 830-842, 2003.

O PAPEL DA ORDEM-DESORDEM ESTRUTURAL NA FOTOLUMINESCÊNCIA VISÍVEL À TEMPERATURA AMBIENTE PARA OS FILMES DE $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$.

Marcos Anicete dos Santos^{1(PQ)}, Laecio Santos Cavalcante^{1(PG)}, Emmanuelle Orhan^{2(PQ)}, Elaine Cristina Paris^{1(PG)}, Luiz Gustavo Pagotto Simões^{3(PG)}, Ieda Lucia Viana Rosa^{1(PQ)}, Paulo Sergio Pizani^{4(PQ)}, Edson Roberto Leite^{1(PQ)}, José Arana Varela^{3(PQ)}, Elson Longo^{3(PQ)}.

*marcos@liec.ufscar.br

⁽¹⁾ Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC, Depto de Química, Universidade Federal de São Carlos, P.O. Box 676, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil.

⁽²⁾ Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, UMR CNRS 6638, Université de Limoges, Faculté des Sciences et Techniques, 87060 Limoges Cedex, France.

⁽³⁾ Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica - LIEC, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, P.O. Box 355, 14801-907, Araraquara SP, Brazil.

⁽⁴⁾ Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, P.O. Box 676, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil.

Palavras Chave: Fotoluminescência, estrutura eletrônica, cálculos *ab initio*.

O avanço na pesquisa em propriedades óticas, tal como fotoluminescência (FL), eletrominescência, ou propriedades óticas não lineares, tem sido realizado para uma melhor eficiência em dispositivos opto-eletrônicos. Dispositivos opto-eletrônicos desordenados estruturalmente podem substituir os semicondutores cristalinos, particularmente quando o custo é um fator importante.

Filmes finos não cristalinos de $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (BZT) foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e tratadas termicamente à 300 °C em 8, 16, 24, 48, 96 e 182 horas. O composto BZT, com um determinado grau de ordem, apresentam bandas largas e intensas na região visível do espectro. Os resultados de difração de raio-X e do espectro de fotoluminescência resultaram que a propriedade FL varia com a desordem estrutural do BZT.

Cálculos periódicos foram realizados com o pacote CRYSTAL98, baseado na teoria funcional de densidade com o nível B3LYP, tem sido empregado para o estudo da estrutura eletrônica do BZT sob influência de desordem estrutural. Estes cálculos *ab initio* periódicos indicam que para uma eficiente transferência de carga, responsável para a emissão FL, é necessária um grau de ordem e desordem na estrutura do BZT.

(CNPq, Capes e Fapesp)

Alexander Martins da Silva* (PQ), Itamar Borges Jr. (PQ), Ayr M. Portilho Bentes Jr. (PQ), Victor Teixeira da Silva (PQ)

Departamento de Química, Instituto Militar de Engenharia.

Palavras-Chaves: oxalato de nióbio, catálise, cálculos DFT.

O oxobisoxalato-bisaquoniobato(V) de amônio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, é usado como precursor do óxido de nióbio, Nb_2O_5 , um importante catalisador de diversas reações como oxidação seletiva, conversão de hidrocarbonetos e hidrogenação do monóxido de carbono.

A reação do estado sólido a 150°C entre este complexo de nióbio e o carbonato de guanidina conduz à formação de um composto amorfo o qual produz o carbeto de nióbio, NbC, quando decomposto sob fluxo de inerte a temperaturas entre 500 e 800°C . Acredita-se que o produto resultante da reação do estado sólido entre o oxobisoxalato-bisaquoniobato(V) e o carbonato de amônio seja resultante da interação entre os íons amônio do oxalato de nióbio e da guanidina. Até o momento não se dispõe de dados experimentais para a caracterização deste catalisador gerado *in situ*. O objetivo deste trabalho é propor uma estrutura razoável para o composto oxalato de nióbio-guanidina, precursor do NbC.

Neste trabalho, propõe-se que ocorra uma substituição do íon amônio, ligado ao contra-íon $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ pelos átomos de oxigênio dos grupos oxalato e $\text{Nb}=\text{O}$, pelo cátion guanidíneo, com a simultânea formação de amônia, na obtenção do oxobisoxalato-bisaquoniobato(V) de guanidíneo, Figura 1. A estrutura molecular deste composto foi determinada em nível DFT/B3LYP com o pseudopotencial LACVP para o átomo de nióbio e 6-31G(d,p) para os demais. O ânion $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ contém o átomo de nióbio coordenado aos ligantes segundo uma geometria de bipirâmide pentagonal. As distâncias de ligação $\text{Nb}=\text{O}$, $1,72 \text{ \AA}$, e $\text{Nb}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $2,56 \text{ \AA}$, são axiais e aproximadamente perpendiculares ao plano equatorial pentagonal, que consiste de quatro átomos de oxigênio dos dois grupos oxalato e a segunda molécula de água. Com os espectros de infravermelho, já calculados, e experimental, em andamento, será possível inferir-se sobre a validade do modelo proposto para o precursor do NbC.

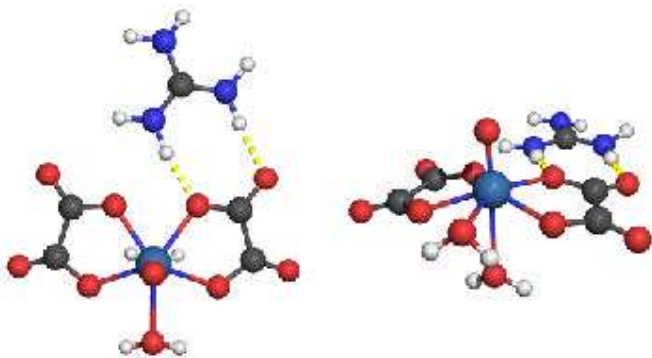


Figura 1: Estrutura otimizada do oxalato de nióbio e guanidíneo.

Ricardo Gargano (PQ) Luiz Fernando Roncaratti (PG), , and Geraldo Magela e Silva (PQ)
roncaratti@fis.unb.br

Instituto de Física, Universidade de Brasília, CP 04455, Brasília, DF, CEP 70.919-970, Brazil

Keywords: Genetic Algorithm, Potential Energy Surface, Triatomic Potential.

Genetic algorithm methods have been applied successfully in a variety of interpolation problems as well as it have attracted significant attention due to their suitability for large scale optimization problems, especially for those in which a desired global minimum is hidden among many local minima. We present a method to fit triatomic potential energy surfaces (PES) for reactive scattering dynamics. We reproduce the PES of the $\text{Na}+\text{HF} \rightarrow \text{NaF}+\text{H}$ reaction using *ab initio* calculation as well as the trial function of Laganà *et al.* Studies of the topology of the PES were done on the $\text{Na}+\text{HF}$ PES considering a great number of nuclear configurations. Our results show that the Genetic Algorithm PES is as good as the PES obtained by the gradient and Generalized Simulated Annealing Methods.

A semiempirical study on the electronic molecular properties of arylpiperazine 5-HT_{1A} receptor antagonists

Karen C. Weber¹(PG)*, Luciana L. de Carvalho¹(IC), Káthia M. Honório²(PQ), Albérico B. F. da Silva¹(PQ)

¹*Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, USP*

²*Instituto de Física de São Carlos, USP*

*e-mail: karenweber@iqsc.usp.br

Keywords: *arylpiperazines, 5-HT_{1A} antagonists, PM3*

Recently, it has been proposed that 5-HT_{1A} receptor antagonists augment the antidepressant efficacy of selective serotonin (5-HT) reuptake inhibitors. 1-(aryl)-3-[4-arylpiperazin-1-yl]-1-propane molecular hybrids were designed, synthesized and evaluated for 5-HT_{1A} receptor affinity. These compounds were designed to inhibit the 5-HT reuptake and also to block the 5-HT_{1A} receptors so that this dual action could result in a rapid increase in the concentration of extracellular 5-HT in the terminal areas and, presumably, in an acceleration of the onset of the antidepressant effect.

Previous molecular modeling studies suggested that the interactions between these compounds and the 5-HT_{1A} receptor are mainly governed by electronic features. The aim of this work is to perform a preliminary investigation on the electronic molecular properties related to the 5-HT_{1A} receptor affinities presented by a set of six representative arylpiperazine compounds (the ones presenting the highest and the lowest affinities) in order to get indications about the required elements for high affinities for the 5-HT_{1A} receptor. The geometries of the compounds were initially optimized with the MM+ method and afterwards optimized with the PM3 semiempirical method. The molecular electronic properties (frontier orbital energies, total and electronic energies, heat of formation, polarizability, dipole moment, atomic charges derived from the electrostatic potential) and the molecular electrostatic potential (MEP) maps were also obtained by PM3.

The most interesting results come from the analysis of the frontier orbital plots, where it is possible to note that in the compounds presenting highest affinities for the receptor, the substituent groups and the piperazine ring make the main contributions for HOMO, what suggests an electron-donor character in charge transfer interactions of these compounds with the receptor. Regarding the substituents, the contributions for HOMO in this region can indicate the formation of hydrogen bonds of the oxygens of the 3,4-dihydro-2H-1,5-benzo[*b*]dioxepin-6-yl ring and the nitrogens of the 8-quinolyl, 8-quinaldinyl and 4-indolyl rings, with the hydrogens of the hydroxyl group of the TM5 aminoacids. In turns, the orbitals at the piperazine ring can be related with the bonding of the proton from the acid residual with the atom N4 of the ring. The electron-donor character of the active compounds was also verified in the MEP maps since they present negatively charged regions at the substituents, what can evidence the possibility of formation of hydrogen bonds with the receptor, as observed in models for the interaction of serotonin with the 5-HT_{1A} receptor. A common feature between our compounds and serotonin is also the region over the piperazine ring nitrogens in the former and the nitrogen of the pyrrol ring in the latter. This can be an important region for interaction, as it is known that the recognition of serotonin by the receptor occurs through the protonation of this nitrogen by the Asp116 acid residual. Otherwise, for the compounds presenting low affinities, the MEP maps show positively charged regions over the substituent groups.

All these considerations can support further investigation on the feasible regions of interaction between these arylpiperazine compounds and the 5-HT_{1A} receptor, contributing so for a better understanding of the features needed for 5-HT_{1A} receptor affinity.

[FAPESP and CNPq]

A Multiple Linear Regression model for the free radical scavenging ability of flavonoid compounds

Karen C. Weber¹(PG)*, Káthia M. Honório²(PQ), Albérico B. F. da Silva¹(PQ)

¹*Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, USP*

²*Instituto de Física de São Carlos, USP*

*e-mail: karenweber@iqsc.usp.br

Palavras-Chaves: flavonoids, free radical scavenging, AM1

Free radicals are substances naturally generated in the human body that can cause oxidative damages in cellular membranes and DNA related to heart diseases, cancer and cell aging. Flavonoid compounds are well known as potent antioxidant agents, since they have the ability to scavenge these damaging free radicals. Previous studies have reported some structural requirements needed to the antioxidant activity of flavonoids. In general, the free radical scavenging ability is greater when the flavonoid compound possess an ortho-hydroxylation in the positions 3' and 4' of ring B, a 2,3-double bond in conjugation with a 4-oxo function and/or a OH group at position 3 of ring C. The importance of ring A was not considered until some studies reported that hydroxyl groups at positions 5 and 7 could influence the scavenging ability of flavonoids. However, the results of these studies present conflicting aspects and no further study has dealt with the interactions between different groups.

In order to construct an accurate quantitative model for the free radical scavenging abilities of flavonoid compounds, the present work employs a large set of structural, topological and quantum chemical variables (descriptors) that could represent intrinsic properties of the compounds studied, making use of the Multiple Linear Regression (MLR) approach. After doing a structural pre-optimization of the 22 flavonoid compounds, by using the molecular mechanics method MM+, we did a final optimization of the structures using the semiempirical method AM1. The AM1 method was also used for the calculation of molecular properties of the compounds studied such as bond distances, torsion angles, frontier orbital energies, atomic charges derived from electrostatic potential, bond orders, bond lengths, heat of formation, total and electronic molecular energies, dipole moment and molecular polarizability. Additionally, several topological parameters, representing different steric features, were also calculated by using the software DRAGON. The data matrix containing the calculated values of the variables (a total of 200) was autoscaled in order to give the same importance, for all of the compounds studied here, in the MLR analysis. In order to select the variables that better model the dependent variable (TEAC), the correlation coefficients between each independent variable and TEAC were calculated. Variables having low correlation with TEAC were removed from the data set, and several MLR analyses were made with the remaining variables (around 20) until the best model was found ($R^2=0.81$).

The regression equation was obtained with three variables: QS3' (total charge over substituent 3'), QS5 (total charge over substituent 5) and α (polarizability), what allows a simple physical interpretation of the model. According to a series of previous studies, the reaction with a free radical takes place at ring B when there is an *o*-dihydroxyl arrangement in this ring, since it confers high stability to the flavonoid radical to be formed in the reaction (by means of a hydrogen bond between the hydroxyls). For compounds without OH groups at ring B, an intramolecular rearrangement of the atoms at positions 4 and 5 may occur yielding an *o*-dihydroxyl structure in ring A similar to that at 3' and 4' positions. The most antioxidant compounds of our training set do not have hydroxyls at position 5 but present the *o*-dihydroxyl arrangement at positions 3' and 4'. This configuration results in negative values of QS3' while most of the less antioxidant compounds of our training set present positive values for this property. The importance of α for our model can be attributed to the fact that it is a good indicative of how the whole charge distribution of the flavonoid compounds studied is affected by the presence of different substituents in certain positions. The quality of the model indicated by its R^2 value and the low residuals between experimental and predicted activity suggests it can be used for predicting the ability of new flavonoid compounds to scavenge free radicals.

[FAPESP and CNPq]

Theoretical study of tetrahydrofuran and tetrahydropyran in solutions of water and cyclohexane using self-consistent reaction field models

Larissa Tunes da Silva¹ (IC)*, José Roberto dos Santos Politi¹ (PQ)

*lalatunes@yahoo.com

¹Laboratório de Química Computacional – Instituto de Química – Universidade de Brasília – Brasília, DF

Key words: reaction field, tetrahydrofuran, tetrahydropyran

The goal of this study is an analysis of the behavior of two widely used organic molecules, tetrahydrofuran (THF, see fig. 1) and tetrahydropyran (THP, see fig.2) in water and cyclohexane. Those molecules' geometries were first optimized in the gas phase with HF method and 6-31G basis set[1]. The optimized geometries were then used in single point calculations with four reaction field models present in the software Gaussian98 [2]: the Onsager model, Tomasi's model, the isodensity model and the self-consistent isodensity model. The same optimized geometries were also used as a starting point to a new optimization, performed with Onsager model, in which the presence of a solvent (either water or cyclohexane) was considered. Atomic individual charges were obtained in every calculation by the CHELPG method[3].

Until this point, the comparisons already been made have not shown significant differences concerning the geometries of THF and THP – similar geometries were obtained by each one of the four reaction field models and also when a single molecule is considered. However, some differences have been observed in atomic charges and dipole moment. It has been possible to identify that, in general, there is an increase in the intensities of the atomic charges, and therefore an increase in the dipole moment, when the presence of either water or cyclohexane starts being considered. The results provided by all of the four models, with 6-31 basis set, have shown the same tendency. Some of the results for THF and THP in water can be seen in table1.

Considerable differences in results are also expected with changes in calculations methods and basis sets. Hence, we are now performing calculations with density functional and perturbation theories, as well as other basis sets such as 6-311G, 6-31G++** and ccPVDZ, so that it will be possible to chose reliable reaction field models, methods and basis sets to represent THF and THP molecules in solvents of different dipole moments.

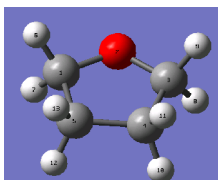


Fig.1.THF.

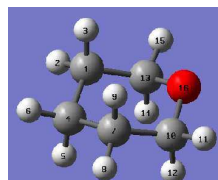


Fig. 2.TH.P.

Table 1.Energies and dipole moments of THF and THP in gas phase and in water, with the reaction field models used.

	Energies (hartree)		Dipole moments (debye)	
	THF	THP	THF	THP
Gas Phase	-230,9710704	-270,0179071	2,0994	1,5689
Onsager model	-230,870320910	-269,8945625	2,7848	2,3486
Tomasi's model	-230,877556151	-269,89845625	2,9859	2,4789
Isodesnsity model	-230,868798986	-269,897715624	2,4237	1,9936
Self-consistent iso-density model	-230,850646942	(*)	2,7874	(*)

(*) being performed

Acknowledgements: CNPq, FUNPE/UnB

[1] Frisch, M.J. et al. *Gaussian, Inc*, Pittsburgh PA, 1998.

[2] Szabo, A.; Ostlund, N.S. *Modern Quantum Chemistry*. New York: MacGraw Hill, 1989.

[3] Breneman, C.M.; Wiberg, K.B. *J. Comp. Chem.* 11, 361 (1990).

MOLECULAR MODELLING STUDY OF AN ANTIMICROBIAL BIOMEDICAL POLYMER

Laiza M.B. Tangerino (PG), Mariza Grassi (PQ), Alvaro A.A. de Queiroz* (PQ). alencar@unifei.edu.br

Departamento de Física e Química, Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI. Av. BPS, 1303, 37.500-903, Itajubá-MG, Brasil.

Key words: Eugenol, poly(caprolactone), antimicrobial copolymers.

Poly(ϵ -caprolactone) (PCL), which has good biodegradability and biocompatibility is gaining interest for its numerous applications in the biomedical field. Novel, biomedical PCL copolymers with antimicrobial property has recently been synthesized in our laboratories. The antimicrobial element in the copolymer main chain is derived from eugenol (Eg). Eugenol (2-allyl-4-methoxyphenol) (Eg) has wide use as cement in dentistry due to their analgesic and antiseptic properties. Eugenol is able to act as antimicrobial by virtue of the hydrogen donating capacity of their phenolic hydroxyl group. We are interested in determining by molecular modeling studies the structural features on PCL-Eg copolymers that would influence their antimicrobial property. To explore the conformational behavior of the oligomeric PCL-Eg copolymers, a molecular orbital modeling of PCL-Eg copolymers was investigated. The tetramer, hexamer and octamer of PCL-Eg were chosen for the study, as they are representative of the main population of the oligomers formed during the copolymerization process. The oligomer models were impute to MOPAC version 7.0, included in the Cerius 2 environment, the polymer modeling package from Molecular Simulations Inc. Low energy conformers were obtained by energy minimization using the PM3 method for tetramers and hexamers while, due to the higher number of atoms present in octamer, the less computationally intensive molecular mechanics MM2 method was used. The relation between antibacterial activity and log P (octanol-water coefficients) for PCL-Eg copolymers was evaluated by quantitative structure-activity relationship (QSAR). Molecular electrostatic potential calculations using *ab initio* SCF methods were performed to visualize the three-dimensional topography of the PCL-Eg copolymers. A gradual loss of negative potential over the molecular plane due to the presence and orientation of the hydroxyl groups in the phenolic part of copolymer was observed. The highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbital energies (HOMO and LUMO, respectively) were calculated. The band gaps for infinite chains of PCL-Eg copolymers was determined by plotting the excitation energy calculated at the PM3 level from PCL-Eg oligomers against the inverse number of eugenol units ($n=1-8$) and extrapolating the number of units to infinity. The eugenol molecule has a dipole moment of about 3 Debyes and the CL have dipole moment of 1,5 Debyes. The electric dipoles reflect the distribution of charges within the molecule. The result of the calculated dipole moments for the copolymers reveals that copolymers which high content of eugenol has the largest dipole moment than that of eugenol molecule itself. The copolymerization reaction between Eg and CL causes the band gap to increase and thereby increases the antimicrobial property of the resultant copolymer when compared with the eugenol molecule. Since the antimicrobial property of eugenol may be significantly associated with the activity of the production of phenoxyl radicals, the higher dipole moment at copolymers may be indicative that copolymers which high Eg content are more interactive with its surroundings. The QSAR calculations indicated that the antimicrobial activity of copolymers might be significantly associated with the frontier molecular orbital energy gap (LUMO-HOMO energy difference). The present findings are consistent with our experimental studies about the antimicrobial property of PCL-Eg copolymers by *in vitro* techniques. However, more theoretical investigations about PCL-Eg copolymers will aid in the elucidation of its biodegradation properties and clarification about some potential health hazards before they can be safely evaluated and commercially developed as beneficial antimicrobial coating in medicine.

Nirton C.S. Vieira (PG), Mariza Grassi (PQ), Demétrio A.W. Soares (PQ), Alvaro A.A. de Queiroz* (PQ).
alencar@unifei.edu.br

*Departamento de Física e Química, Instituto de Ciências Exatas – Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI.
Av. BPS, 1303, 37.500-903, Itajubá-MG, Brasil.*

Key words: PAMAM, dendrimers, electrical conductivity.

One of the major developments in nanoscopic chemistry during the last 15 years has concerned the growing ability of synthesis techniques to obtain polymers with controlled architectures denominated dendrimers. Dendritic macromolecules, also called "dendrimers", are novel structures that have been proposed as important in macromolecular design. Dendrimers display a treelike architecture having highly branched chains and many exterior end groups. Polyamidoamine (PAMAM) dendrimers are the first complete dendrimer family synthesized, well characterized and commercialized. Poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers of generation 5 has recently been synthesized in our laboratories. We are interested in determining by molecular modeling studies the physicochemical structural features on PAMAM that would be critical for their electrical conductivity. Detailed molecular models have been developed and structural and geometrical values were calculated. Before commencing the modeling of the PAMAM dendrimer, the modeling of the single monomer units was performed. The minimized structure using MOPAC, included in the Cerius environment, the polymer modeling package from Molecular Simulations, and the structure minimized with partial charges, were analyzed in terms of their energy and geometric values. The optimized geometries and energetics of all of the structural variables were obtained and the localization of the frontier orbitals was investigated. The spatial distribution of the frontier orbitals (HOMO and LUMO) provides a strategy by which the electrical properties of PAMAM supramolecule can be understood. The band gap is an important factor in determining electrical properties such as electrical conductivity, where in the simplest possible approximation, the band gap can be considered to be the energy difference between the highest occupied band (HOMO) and the lowest unoccupied band (LUMO). So if the magnitude of the band gap becomes smaller, the electrical conductivity increases. It was found that the gap increase exponentially with the dendrimer generation. Since electron-transfer rates between localized states scale with the square of the electronic coupling, the resulting electron-transfer rate for dendrimers will decrease with the generation number. In this sense the electronic coupling will decay from the center of a dendrimer outward for a molecule of five generations. We investigated electron transport in PAMAM dendrimers by finding temperature dependence of resistivity and comparing the results to the Mott-Anderson theory of metal-insulator transitions. We find evidence of both metal and insulating regime transition in PAMAM dendrimers as well as evidence of electron hopping transport. Finally, we stress that the good agreement between experimentally observed properties such as resistivity measurements and the theoretically obtained one, supports our focus on the electronic PAMAM properties.

Estudo Teórico da Hidroformilação de Olefinas Catalisada por Compostos Heterobimetálicos de Pt-Sn.

Júlio Cosme S. da Silva*¹(IC), Willian R. Rocha¹ (PQ).

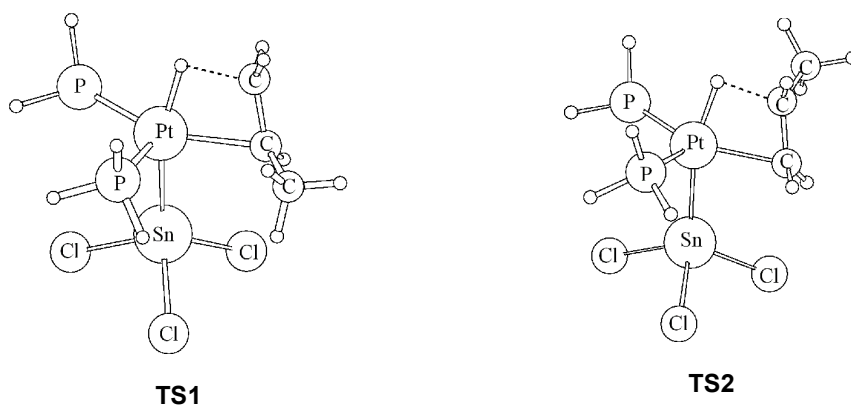
*jdelarge@gmail.com

¹Departamento de Química Fundamental-CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-901, Recife-PE

Palavras-Chaves: Hidroformilação de Olefinas, Cálculos Ab Initio, Catalisador Pt-Sn.

A hidroformilação homogênea de olefinas (conversão de alquenos em aldeídos) catalisadas por compostos contendo metais de transição, representa um caminho versátil para a produção de aldeídos e cetonas de importância comercial, os quais são de difícil obtenção por métodos sintéticos convencionais¹, Compostos do tipo *cis*-Pt(Cl₂)(L)₂ (L= fosfinas quirais ou aquirais), quando combinado com o SnCl₂, tem-se mostrado altamente ativos e seletivos em hidroformilação de olefinas primárias^{2,3}. Neste trabalho o ciclo catalítico completo para a hidroformilação do propeno foi estudado no nível MP2 com o intuito de se avaliar os fatores energéticos, mecanísticos e estruturais que ocorrem nas etapas do ciclo catalítico proposto por Schwger e Knifton, visando compreender os fatores responsáveis pela seletividade e as etapas do ciclo catalítico determinantes da reação. Adicionalmente, a natureza das interações metal-ligantes em alguns intermediários importantes também foi investigada. Todo o estudo foi realizado utilizando o composto Pt(H)(SnCl₃)(PH₃)₂ como espécie cataliticamente ativa e o propeno como substrato olefínico.

Os cálculos ab initio em nível MP2, com uso de pseudopotenciais relativísticos para os átomos de Pt e Sn, mostram que a coordenação do propeno ao catalisador pode ser realizada de diferentes modos, gerando dois caminhos de reação, passando por dois estados de transição distintos (**TS1** e **TS2** ver figura 1), os quais darão origem a dois produtos: um linear e outro ramificado, respectivamente.



A coordenação do propeno ao centro metálico gera uma espécie pentacoordenada que é estabilizada em 10,9 Kcal/mol. A inserção do propeno na ligação Pt-H do catalisador modelo aqui estudado, passando por **TS1** (caminho (A)) é mais favorável energeticamente, apresentando uma energia de ativação de 9,5 kcal/mol enquanto que o caminho (B), o qual leva ao produto ramificado, possui uma energia de ativação de 14,0 kcal/mol. O alquila metálico formado a partir da etapa de inserção da olefina através do caminho (A) é mais estabilizado, possuindo um ΔE de -13,3 Kcal/mol, relativo à espécie coordenada. Os resultados mecanísticos, energéticos e estruturais para todas as etapas do ciclo (inserção, carbonilação, adição oxidativa/eliminação redutiva), bem como o estudo da natureza das interações Metal-Ligante serão apresentados e discutidos.

(1) Orchin, M. *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 259.

(2) Hsu, C. Y.; Orchin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3553.

(3) Schwager, I; Knifton, J. F. *J. Catal.* **1976**, 45, 256.

(CNPq)

Como Melhorar o Desempenho do Programa Gaussian?

Marcus Vinícius Pereira dos Santos¹ (IC), Sidney Ramos Santana² (PG). marcus.santo@ufpe.br

¹Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife – PE.

²Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife – PE.

PALAVRAS-CHAVES: Gaussian, PCA, Bibliotecas.

“Tempo é dinheiro!”. Em Química Computacional essa frase nunca fez tanto sentido como na atualidade. O desejo é unânime: realizar cálculos no menor tempo possível, disponibilizando o mínimo de recursos. Por isso o *Benchmarking* (aprimoramento contínuo e sistemático dos processos, que surgiu como necessidade de obter informações e desejo de aprender depressa como corrigir deficiências) tornou-se essencial para lograr êxito nesta tarefa. Com base nessas considerações, este trabalho tem o propósito de trazer aos usuários do Programa Computacional Gaussian meios de diminuir a demanda computacional na execução

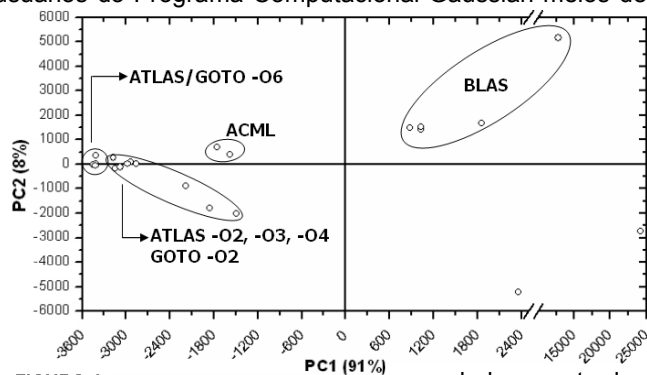


FIGURA 1

de cálculos numéricos. Este trabalho está dividido em dois momentos: Primeiramente realizou-se um Benchmarking do Gaussian 98 (G98) A.6, frente a diversas Bibliotecas Matemáticas (objetos), tais como: BLAS 3.0, ATLAS 3.6.0, ACML 2.0 e GOTO r0.94 todas gratuitas. A configuração do computador pessoal (PC) utilizado neste estudo foi um processador Intel Pentium 4, 2.8GHz, 2GB RAM DDR 400, 2 HDs de 80GB e SO Red Hat Linux 9.0 (kernel 2.4.20). Esses objetos foram submetidos a 18 variáveis (*job cpu time*) numa Análise de Componentes Principais (PCA) com os dados centrados na média. Na segunda parte deste trabalho realizou-se outro comparativo entre G98 e Gaussian 03 (G03) frente a seis PCs (AMD e INTEL) com um conjunto de 22 variáveis numa PCA com os dados centrados na média. Em ambas as análises o Programa utilizado para realizar a PCA foi *The Unscrambler 7.5*. Os resultados (FIGURA 1) mostram que dentre as Bibliotecas consideradas neste estudo, ATLAS e GOTO com *flag* “-06” são as mais indicadas para compilação do Gaussian 98 na arquitetura Pentium 4. No que diz respeito ao desempenho entre o G98 e G03 (FIGURA 2), a formação dos padrões em PC1 (91%) ocorre de acordo com estas versões do Gaussian.

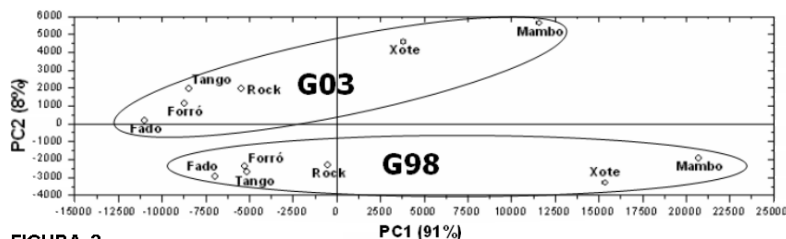


FIGURA 2

PC	Configuração
Fado	P4 – 3.0GHz
Forró	P4 – 2.8GHz
Mambo	P4 – 1.7GHz
Rock	P4 – 2.6GHz
Tango	Athlon 64 3400+
Xote	Athlon XP 2600+

Independentemente da arquitetura, o padrão G03 (está mais à esquerda em PC1) possui sempre melhor desempenho que G98. O tempo computacional no G03 diminui consideravelmente em cálculos Químico-Quânticos DFT, cujos resultados mostram redução no tempo computacional em até 50 % com relação ao G98.

(FINEP, PADCT, PRONEX, CAPES, PIBIC/UFPE e CNPq).

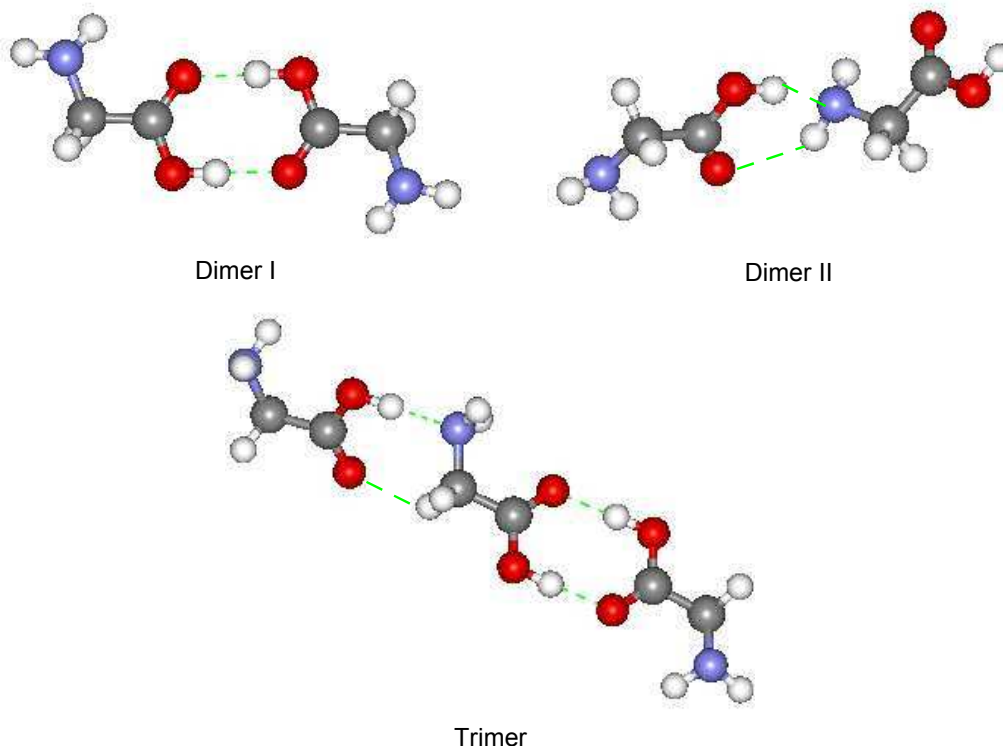
Theoretical Investigation of the Cooperative Interactions in Glycine Aggregates

Mariana F. de Carvalho (IC), Roberto Rivelino* (PQ). E-mail: rivelino@ufba.br

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

PLAVRAS-CHAVES: *amino acids, hydrogen bonding, density functional theory*

In this work we report a theoretical study of glycine aggregates using the density functional theory (DFT). Analyzing the properties of amino acid clusters is important because they are in connection with peptides and proteins properties. Furthermore, the model offers an interesting way to investigate the cooperative interactions and, consequently, to explain the hydrogen-bonding in solid state and in polypeptide structures. We have considered how these cooperative interactions affect the relative stabilities of different glycine molecular clusters (Figure below).



Our calculations involve the determination of structures, binding energies, three-body energy components, and vibration properties of small aggregates. Firstly, we investigate the conformational arrangements of the monomer and different dimers of glycine. Then, we extend the systems up to tetramers. The calculations have been performed with B3LYP, B3PW91, and MP1PW91 functionals combining a variety of Gaussian basis sets. Also, the basis set superposition error (BSSE) is analyzed. Our preliminary results indicate that between two stable dimers (I and II) there can be a stabilization energy of approximately 6 kcal/mol [B3LYP or B3PW91/6-311+G(dp)] favorably to dimer I. In the case of the trimer, we have estimated a binding energy up near 40% with respect to the dimer I. (FAPESB, CNPq)

Viviane C. Felicissimo^{1,2*} (PG), Amary Cesar¹ (PQ), Freddy F. Guimarães^{1,2} (PG), Faris Gel'mukhanov² (PQ), Hans Ågren² (PQ). *vifeliz@ufmg.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antonio Carlos, 6627, CEP-31270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil

² Theoretical Chemistry, Roslagstullsbacken 15, Royal Institute of Technology, S-106 91 Stockholm, Sweden

Key-words: x-ray, proton transfer, vibronic coupling.

The nuclear relaxation dynamics of an electronically core excited/ionised molecules is often restricted to the short lifetime of these electronic states. This difficulty can partially be overcome if, prior to the x-ray excitation, a pulse of infrared (IR) radiation is used to prepare a vibrational wave packet in the electronic ground state of the target molecule. A quite interesting application of this kind of spectroscopic technique is that it permits to map regions of the core excited/ionised potential surface that can not be explored using conventional x-ray absorption/photoelectron spectroscopy. In a recent theoretical study [1] the IR - x-ray pump probe spectrum of water dimer was simulated and there it was observed a band assigned to an intermolecular proton transfer in the core ionised state of the donor oxygen.

In the present work, we investigate the intramolecular dynamic of a proton transfer in the core ionised states of glyoxalmonoxime (GM). In the ground electronic state, a proton transfer operates to interconvert the keto (GM) and enol (2-nitrosoethenol (NE)) tautomers, FIG. 1. The GM contains two chemically non-equivalent oxygen atoms O₁ and O₂ that play distinct roles with respect to the hydrogen bonding: O₁ acts as a hydrogen donor and O₂ is a hydrogen acceptor. The 1s ionisation at the donor and acceptor oxygen atoms of GM gives two distinct core ionised molecular states, whose potential energy curves will cross each other along the intramolecular proton transfer coordinate. The chemical non-equivalence of these two oxygen atoms makes it possible to dynamically distinguish them as the proton transfers from one oxygen center to another. Different chemical shifts are thus observed for the O1s bands at the x-ray photoelectron spectra of GM and NE.

In this study, the IR field parameters are controlled in order to obtain the GM and NE tautomers that are then probed by x-ray photoelectron spectroscopy. The time delay between the IR and RX pulses are varied such that one can follow the dynamics of intramolecular proton transfer which mediate the vibronic coupling between the two core electronic states. This vibronic coupling effects are observed through the analysis of the wave packet propagation on the coupled core ionised potentials. The trajectory of the wave packet in the ground state potential showed that the NE molecule is formed after the more stable GM tautomer was shined by the IR field.

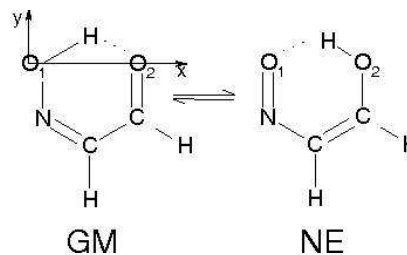


FIG. 1: Glyoxalmonoxime (GM) and 2-nitrosoethenol

[1] V. C. Felicissimo, F. F. Guimarães, F. Gel'mukhanov, A. Cesar, H. Ågren, *J. Chem. Phys.*, 122 (2005) 094319.

[2] F. F. Guimarães, V. Kimberg, V. C. Felicissimo, F. Gel'mukhanov, A. Cesar, H. Ågren, *Phys. Rev. A*, 71 (2005) 043407.

[3] F. F. Guimarães, V. Kimberg, V. C. Felicissimo, F. Gel'mukhanov, A. Cesar, H. Ågren, *Phys. Rev. A*, (accepted) 2005.

INVESTIGAÇÃO CONFORMACIONAL EM FASE LÍQUIDA E GASOSA DE PRECURSORES DA BICUCULINA

Paulo Henrique G. da Silva¹ (IC)*, José R. dos S. Politi¹ (PQ). Carlos Kleber Z. de Andrade^{2*} (PQ), Otilie Eicher Vercillo²(PG)

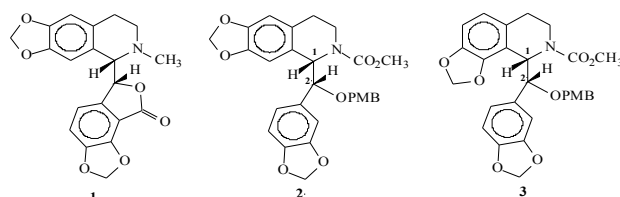
*p0132845@aluno.unb.br

1- Laboratório de Química Computacional, Instituto de Química UnB, Brasília – DF

2- Laboratório de Química Metodológica e Orgânica Sintética, Instituto de Química, UnB, C.P. 4478, CEP 70904-970, Brasília – DF

Palavras-Chaves: Bicuculina, Ab initio, Solventes

Alcalóides ftaloisoquinolínicos são uma classe de compostos lactônicos tetracíclicos (α -hidroxibenzil) isoquinolínicos. Um dos membros mais importantes desta classe é a bicuculina (**1**) encontrada em plantas do gênero *Corydalis*. Este alcalóide tem sido estudado no desenvolvimento de novas estratégias para o tratamento da epilepsia, do mal de Parkinson e do mal de Alzheimer. Uma rota sintética alternativa para a obtenção da bicuculina foi proposta⁺, sendo fundamental a determinação das conformações mais estáveis de duas moléculas sintetizadas (**2** e **3**) durante esse novo procedimento, que servirão como precursores da síntese, uma vez que apenas uma dessas estruturas é que levará à síntese do isômero ativo.



Como modelo inicial para determinação das estruturas mais estáveis, foram usados os resultados de cálculos semi-empírico (AM1) que permitiram determinar preliminarmente a estrutura mais estável das moléculas a partir do comprimento de ligação C₁-C₂ e o ângulo de diedro formado pelos átomos H₁, C₁, C₂ e H₂ e os cálculos *ab initio* permitem investigar, além das estruturas mais estáveis, propriedades eletrônicas relevantes para esse estudo (distribuição de cargas e orbitais moleculares).

Para efeitos de cálculos *ab initio* foi feita uma renomeação das moléculas sendo que a conformação RS da molécula 2 a ser chamada precursor 1 tendo a mesma molécula com a configuração SS passando a ser chamada precursor 2. Da mesma forma, houve uma renomeação para a molécula 3, a configuração RS passou a ser chamada precursor 3 e a configuração SS passou a ser chamada precursor 4.

Primeiramente foram realizados cálculos Hartree-Fock (HF) e Teoria do Funcional de Densidade (DFT-B3LYP) com as funções de base 6-31G e 6-311G, utilizando o programa Gaussian 98, com o objetivo de se calcular a relação entre estrutura de menor energia e ângulo de diedro para as diversas funções de base e métodos para cada precursor.

Os menores valores de energia foram obtidos, usando-se o método DFT e função de base 6-311-G. Os cálculos foram realizados em fase gasosa e estão sendo realizados em meio líquido de diferentes polaridades como ciclohexano e água, com o objetivo de investigar a influência desses solventes na estabilidade e na distribuição de cargas (CHELPG) das moléculas.

Tabela 1. Valores de energia calculados para os precursores mais estáveis.

NOME	ÂNGULO DE DIEDRO (grau)	E (Hartree)	MÉTODO/FUNÇÃO DE BASE
PRECURSOR 1	153.0	-1740.125241	DFT/6311-G
PRECURSOR 1	333.0	-1740.112394	DFT/6311-G
PRECURSOR2	-62.24	-1740.133215	DFT/6311-G
PRECURSOR2	117.76	-1740.133628	DFT/6311-G

Agradecimentos: Prof. João B. L. Martins CAPES/CNPq

Milton Massumi Fujimoto^{1*} (PQ), Sérgio Eduardo Michelin (PQ)², Lee Mu-Tao³ (PQ).

* milton@fisica.ufpr.br

¹Departamento de Física, UFPR – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil

²Departamento de Física, UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil

³Departamento de Física, UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil

Palavras-Chaves: *colisão elétron-molécula, cianeto de silício, isocianeto de silício*

Moléculas constituídas de átomos de silício, carbono e nitrogênio possuem um importante papel na astrofísica, são encontradas no espaço interestelar e em algumas estrelas, podem ser intermediários reativos na descrição da formação de nuvens interestelares. Um exemplo disso, foi a observação em 1986 [1] de uma molécula linear, com elétrons desemparelhados (radical), na camada de expansão que envolvia uma estrela de carbono. Somente após a obtenção, num laboratório de descarga, de um espectro de microondas preciso [2,3], foi confirmada por Guélin et al. [4] como sendo a molécula SiCN, cianeto de silício, em uma fonte astronômica, no envelope de expansão da estrela de carbono *IRC+12216/CW Leo*. Pequenas moléculas envolvendo Si e N também possuem um importante papel na química, são empregados em processos de vaporização e deposição na indústria da microeletrônica e em aplicações fotoeletrônicas. O conhecimento da dinâmica da colisão elétron-SiCN pode ser útil nas aplicações citadas acima. No entanto, não existe nenhum estudo teórico ou experimental reportado na literatura. A molécula de SiCN é uma molécula de camada aberta, possui um elétron desemparelhado, no estado fundamental a sua configuração é $\chi^2\Pi$. Experimentalmente, estudar a colisão elétron-SiCN é uma tarefa árdua, devido a esta espécie ser instável quimicamente, é difícil produzir um feixe de radicais SiCN para interagir com um feixe de elétrons. No sentido de preencher esta lacuna de dados, neste trabalho, realizamos um estudo teórico da colisão elástica elétron-SiCN. Mais especificamente calculamos a seção de choque integral, de transferência de momento e a diferencial para energias de impacto de 1-100 eV. A dinâmica da interação elétron-molécula foi representada através de um potencial complexo que envolve os termos estático, troca, correlação-polarização e também os efeitos de absorção. A metodologia empregada para a resolução das equações de espalhamento é o método variacional iterativo Schwinger combinado com o método de ondas distorcidas (MVIS-MOD), a qual já foi empregada com sucesso para outros radicais fornecendo resultados confiáveis na faixa de energia que estamos estudando. Para comparar as seções de choque de SiCN, realizamos um estudo com outra espécie isoeletrônica ao SiCN, o SINC, isocianeto de silício, o qual é um isômero do cianeto de silício. Os resultados mostraram como era de se esperar que essas seções de choque têm concordância quantitativa para energias maiores e diferem nas energias mais baixas (efeito isômero). (Este trabalho tem apoio parcial de: Fundação Araucária, Funpar, CNPq e Fapesp).

Referências:

- [1] M. Guélin, J. Chernicharo, J. Kahone, J. Gomez-Gonzales, *Astronom. Astrophys.* **157**, L17 (1986)
- [2] A.J. Aponi, M.C. McCarthy, C.A. Gottlieb e P. Thaddeus, *Astrophys. J.* **536**, L55 (2000)
- [3] M.C. McCarthy, A.J. Aponi, C.A. Gottlieb e P. Thaddeus, *J. Chem. Phys.* **115**, 870 (2001)
- [4] M. Guélin, S. Muller, J. Chernicharo, A.J. Aponi, M.C. McCarthy, C.A. Gottlieb e P. Thaddeus, *Astronom. Astrophys.* **363**, L09 (2000)

ESTUDO TEÓRICO DA AFINIDADE PROTÔNICA DE IMIDAZOLIDINAS E TIAZOLIDINAS

Silvânia Maria de Oliveira¹(PG), João Bosco P. da Silva¹ (PQ), Maria do C. A. de Lima² (PQ), Suely L. Galdino² (PQ), Ivan da R. Pitta² (PQ), Marcelo Zaldini Hernandes (PQ)³.

silvania@ufpe.br

¹Laboratório de Química Computacional, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife -PE.

²Laboratório de Planejamento e Síntese de Fármacos, Departamento de Antibióticos, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife -PE

³Laboratório de Química Teórica Medicinal, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-521 Recife-PE

Palavras-Chaves: afinidade protônica, imidazolidinas, tiazolidinas.

Diversos compostos heterocíclicos têm sido estudados em pesquisas que visam o desenvolvimento de substâncias com propriedades terapêuticas, dentre estes destacam-se os imidazolidínicos (**1a** - **1d**) e tiazolidínicos (**2a** - **2d**) (Figura 1), cujos derivados apresentam diversas atividades farmacológicas, como a anticonvulsivante, a esquistossomicida e a antitumoral. Vários compostos são obtidos por derivatizações destes anéis, como por exemplo: reações de alquilação na posição N3 por tratamento com haletos de alquila em solução alcalina e reações de condensação com aldeídos aromáticos no grupo metileno livre na posição 5. Além disso, no caso das imidazolidinas substituídas na posição 3, podem ocorrer reações de alquilação na posição 1. Com a finalidade de estudar a influência do heteroátomo na posição 1 do anel (Z=NH ou S) e dos grupos carbonila (X ou Y=O) e tiocarbonila (X ou Y=S) nas posições 2 e 4 sobre a reatividade destes grupos farmacofóricos, avaliamos a estabilidade relativa dos ânions (com relação às espécies neutras) obtidos pela saída dos prótons ligados aos nitrogênios 1 (ânion 1) e 3 (ânion 3) e ao carbono 5 (ânion 5) do anel heterocíclico.

Neste sentido, foram realizados cálculos de otimização de geometria e de frequência a nível *ab initio* RHF e MP2 com o conjunto de funções de bases 6-311++G(d,p) implementados no programa GAUSSIAN 98 para avaliar as afinidades protônicas destes ânions para os quatro sistemas imidazolidínicos e os quatro tiazolidínicos, a saber: imidazolidina-2-4-diona (**1a**), 2-tioxo-imidazolidin-4-ona (**1b**), 4-tioxo-imidazolidin-2-ona (**1c**), imidazolidina-2-4-ditiona (**1d**), tiazolidina-2-4-diona (**2a**), 2-tioxo-tiazolidin-4-ona (**2b**), 4-tioxo-tiazolidin-2-ona (**2c**), tiazolidina -2-4-ditiona (**2d**).

Os resultados RHF e MP2 obtidos para os sistemas **1a**, **1b**, **1c**, **2a**, **2b**, e **2c** apontam o ânion 3 como o mais estável, o que está de acordo com valores de pKa e de deslocamentos químicos (RMN-¹H) dos compostos **1a** e **1b** relatados na literatura [1]. Para o composto imidazolidínico que apresenta os dois grupos tiocarbonila (**1d**), o ânion 5 é mais estável. Já para o composto **2d**, o ânion 3 e ânion 5 têm estabilidades muito próximas. Assim, podemos observar que a presença do enxofre nas posições 1, 2 ou 4 leva a menores valores de afinidade protônica o que corrobora com dados da literatura que apontam o composto **1d** como o mais ácido dentre os compostos imidazolidínicos investigados e com as informações experimentais observadas no nosso grupo de que o núcleo tiazolidínico é mais reativo do que o imidazolidínico.

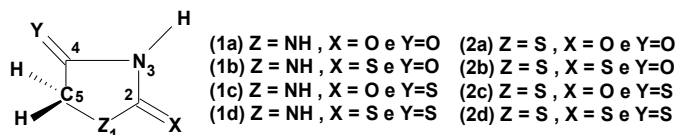


Figura 1: Estrutura geral dos sistemas estudados: imidazolidina-2-4-diona (**1a**), 2-tioxo-imidazolidin-4-ona (**1b**), 4-tioxo-imidazolidin-2-ona (**1c**), imidazolidina-2-4-ditiona (**1d**), tiazolidina-2-4-diona (**2a**), 2-tioxo-tiazolidin-4-ona (**2b**), 4-tioxo-tiazolidin-2-ona (**2c**), tiazolidina -2-4-ditiona (**2d**).

[1] Ösz *et al.*, *J. Mol. Struct.*, 442, 267-264 (1998). Apoio:(CAPES, CNPq)

ESTUDO DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO DE COMPOSTOS IMIDAZOLIDÍNICOS

Silvânia M. de Oliveira¹(PG), Marcus V. P. dos Santos¹ (IC), João B. P. da Silva¹ (PQ), Maria C. A. de Lima² (PQ), Suely L. Galdino² (PQ), Ivan R. Pitta² (PQ), Marcelo Z. Hernandez (PQ)³.

silvania@ufpe.br

¹Laboratório de Química Computacional, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife -PE.

²Laboratório de Planejamento e Síntese de Fármacos, Departamento de Antibióticos, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife -PE

³Laboratório de Química Teórica Medicinal, Departamento de Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-521 Recife-PE

Palavras-Chaves: ligações de hidrogênio, imidazolidinas, tiocarbonila

Compostos imidazolidínicos apresentam diversas propriedades terapêuticas, destacando-se as atividades esquistossomicida [1] e anticonvulsivante [2]. Nestes compostos a porção associada à atividade biológica é o anel heterocíclico. Derivados 3-benzil-5-benzilideno-imidazolidínicos possuem um grupo doador de ligação de hidrogênio (N-H do anel heterocíclico) e dois sítios aceitadores de ligação de hidrogênio que são os átomos de oxigênio das carbonilas (**Figura 1a**). Atualmente, vários trabalhos discutem a influência do grupo tiocarbonila (C=S) nas propriedades deste anel [3].

Neste trabalho foram realizados cálculos *ab initio* RHF e pela Teoria do Funcional de Densidade (com o funcional B3LYP) e o conjunto de funções de bases 3-21G(d,p) implementados no programa Gaussian. Foram calculados os complexos-H envolvendo compostos 3-benzil-5-benzilideno-imidazolidínicos com os solventes acetonitrila ou *N,N*-dimetilformamida (**Figura 1b e 1c**), com a finalidade de investigar as características das ligações de hidrogênio entre estes solventes e os compostos imidazolidínicos investigados: 3-(4-cloro-benzil)-5-(4-cloro-benzilideno)-imidazolidina-2,4-diona (**I**), 3-(4-cloro-benzil)-5-(4-cloro-benzilideno)-2tioxoimidazolidin-4-ona (**II**), 3-(4-cloro-benzil)-5-(4-cloro-benzilideno)-4-tioxoimidazolidin-2-ona (**III**).

Os resultados obtidos para os complexos-H dos sistemas **I**, **II**, e **III** com os solventes acetonitrila e *N,N*-dimetilformamida apontam uma interação estável com o sítio N-H. Observou-se também que o grupo C=S é um aceitador de ligação de hidrogênio mais fraco do que o grupo C=O. Observou-se ainda que o anel benzilidênico no complexo-H exibe uma maior coplanaridade do que na molécula isolada, por exemplo, os cálculos B3LYP/3-21G(d,p) indicam que o ângulo diédrico (C8C7C6C5) é igual a 0° e 25,8°, respectivamente, concordando com resultados cristalográficos de moléculas similares [4].

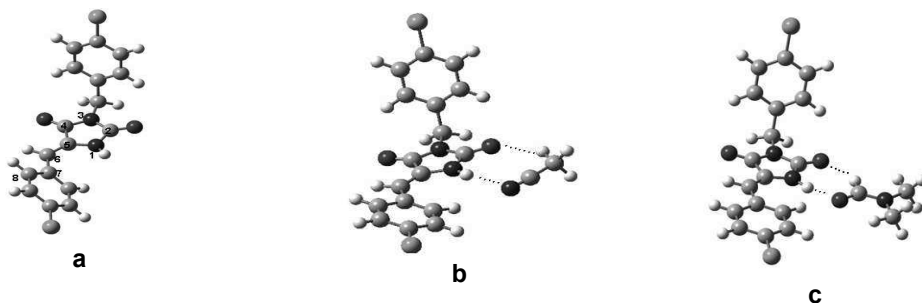


Figura 1: Compostos 3-(4-cloro-benzil)-5-(4-cloro-benzilideno)-imidazolidínicos- (**a**), Complexos-H mais estáveis com a acetonitrila (**b**) e *N,N*-dimetilformamida (**c**).

[1] Oliveira, S.M. *et al. Acta Farmacêutica Bonaerense*, 23 (3): 343-8 (2004).

[2] Karali, N. *et al. Arch. Pharm. Med. Chem.*, 331: 254-258 (1998).

[3] Cortes, S. *et al. J. Med. Chem.*, 28: 601-606 (1985).

[4] De Simone, C.A. *et al. Acta Crystallogr. Sect.C. C52* 2771, (1996).

Apoio: (CAPES, CNPq)

Estudo estrutural, eletrônico e espectroscópico de complexos do íon croconato $[(C_5O_5)^{2-}]$ com metais de transição (M^{2+}) .

Dalva Ester da C. Ferreira (PG)^{1,2*}, Geórgia M. A. Junqueira (PQ)², Hélio F. Dos Santos (PQ)², Wagner B. De Almeida (PQ)¹. dalva@netuno.qui.ufmg.br

¹Departamento de Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, Campus Pampulha, CEP 31270-901, Belo Horizonte, MG, BRASIL. ²NEQC: Núcleo de Estudos em Química Computacional, Departamento de Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Martelos, CEP 36036-330, Juiz de Fora, MG, BRASIL.

Palavras-Chaves: oxocarbonos, metais de transição, cálculos quânticos.

O diânion croconato $(C_5O_5)^{2-}$ (Fig. 1) é um dos íons da série dos oxocarbonos $[(C_nO_n)^{2-}]^1$, que apresentam estruturas planas com simetria D_{5h} e são caracterizados pelo alto grau de deslocalização dos elétrons π em torno do anel, o que confere uma estabilidade às estruturas aniônicas. Nos últimos anos, os oxocarbonos e seus compostos de coordenação têm sido bastante estudados em função de suas propriedades eletrônicas, ópticas não lineares e magnéticas². Entretanto, há uma escassez de estudos que contribuam para o entendimento no nível molecular dos oxocarbonos e de seus compostos de coordenação.

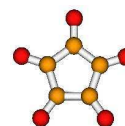


Fig.1: Íon croconato $(C_5O_5)^{2-}$

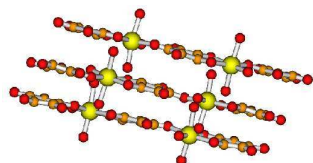


Fig.2: Estrutura obtida por difração de raios X³ para o complexo de zinco.

De acordo com dados de difração de raios-X, os compostos de coordenação do croconato com metais de transição possuem fórmula geral $[M(C_5O_5)(H_2O)_3]$ sendo que suas estruturas se apresentam na forma de camadas infinitas unidimensionais, ligadas por moléculas de água. Neste caso o metal de transição apresenta coordenação octaédrica ligado a dois ligantes através de três átomos de oxigênio de forma monodentada e bidentada (Fig. 2).

No presente trabalho foram analisadas propriedades espectroscópicas e eletrônicas, tais como densidade de spin e *gap* de energia para os compostos de coordenação do tipo $[M(C_5O_5)(H_2O)_4]$ onde $M = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}$ e Zn^{II} , em diferentes multiplicidades. Estes estudos foram realizados utilizando Teoria do Funcional de Densidade (DFT), com os funcionais UB95B e UB95C, conjuntos de funções de base 6-31G(d) e pseudopotencial relativístico LANL2DZ para o átomo do metal. Todos os cálculos teóricos foram feitos utilizando o programa GAUSSIAN03. Com objetivo de estudar o processo de complexação, o sistema: $[M(H_2O)_6]^{2+} + (C_5O_5)^{2-} \rightarrow [M(C_5O_5)(H_2O)_{6-n}] + nH_2O$, também foi analisado. As estabilidades relativas indicam, em geral, que os compostos metálicos de alto spin são os mais favoráveis, o que está de bom acordo com dados experimentais⁴. Em relação aos espectros vibracionais dos complexos obtidos teoricamente, quando comparados ao espectro do íon croconato livre, observa-se uma redução da simetria molecular $D_{5h} \rightarrow C_{2v}$, além do aparecimento de bandas na região de 400-500 cm^{-1} característica da vibração metal-oxigênio (TABELA 1). Estudos em fase aquosa e obtenção de propriedades ópticas não lineares e magnéticas destes compostos de coordenação, bem como seus dímeros $[M_2(C_5O_5)_2(H_2O)_8]$ estão em fase de desenvolvimento e serão relatados oportunamente.

TABELA 1: Frequências vibracionais, intensidade IV (entre parênteses) e atividades Raman [entre colchete] no nível BP86/6-31G(d) para o íon croconato livre e o complexo $[Cu(C_5O_5)(H_2O)_4]$. Em vermelho dados experimentais^a.

^aP. S. Santos, J. H. Amaral, L. F. C. Oliveira, *J. Mol. Strut.*, 1991, **243**, 223.

¹R. West, H. Y. Niu, D. L., Powell, M. V. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 6204. ²G. Seitz, P. Imming, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1227. ³A. Cornia, A. C. Fabretti, A. Giusti, *Inorg. Chim. Acta*, 1993, **212**, 87. ⁴R. West, H. Y. Niu, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 2586.

Agradecimentos: CNPq, FAPEMIG, FINEP.

Sparkle/AM1 Parameters for all Lanthanide Trivalent Cations, from La(III) to Lu(III)

Ricardo O. Freire¹ (PG), Gerd B. Rocha¹ (PQ), Nivan B. da Costa Jr.² (PQ), Elizete V. do Monte³ (PQ), Cristiano C. Bastos¹ (PG), and Alfredo M. Simas¹ (PQ)

rfreire@ufpe.br

¹*Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50670-901, Recife, PE, Brazil*

²*Departamento de Química, CCET, UFS, 49100-000 - Aracaju, SE, Brazil*

³*Departamento de Química, CCEN, UFPB, 58.059-970 – João Pessoa, PB, Brazil*

Keywords: Sparkle model, lanthanide complexes, semiempirical.

Description of ligand field effects is central for the design of new ligands capable of forming stable and highly luminescent complexes, where the aim is to achieve strong ligand-to-metal energy transfer rates and intense metal-centered emission. The characterization of the interaction between the ligands and the central ion can be done through the ligand field parameters, B_q^k . Within the simple overlap model, the values of B_q^k depend mainly on the interatomic distances between the ligand atoms and the central lanthanide ion. This dependence goes with the third, the fifth, and even with the seventh power of the ligand-lanthanide interatomic distances. Consequently, such interatomic distances are the most sensitive geometric variables impacting upon the description of the effect of the surrounding chemical scenery on the lanthanide ion $4f^n$ configuration. In the present work, a new and more accurate model for the calculation of lanthanide complexes, called Sparkle/AM1, is defined and parameterized for Eu(III), Gd(III) and Tb(III) [Inorg. Chem. **2005**, *44*, 3299], as well as for the trivalent cations of all other lanthanides: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu. The parameterizations have been carried out in an extensive manner, aimed at producing a reliable model for the calculation of lanthanide complexes, mainly with oxygen and/or nitrogen as directly coordinating atoms, which are important for luminescent complex design. All such complexes, present in the Cambridge Structural Database, for each of the ions, were classified into five to seven groups. These were regarded as a "basis" of chemical ambiance around a lanthanide, which could span the various types of ligand environments the lanthanide ion could be subjected to in any arbitrary complex. From these groups, fifteen complexes were selected for each of the ions, which were defined as the parameterization set and were then used with a numerical multidimensional nonlinear optimization to find the best parameter set for reproducing geometries. The new parameterizations yielded an unsigned mean error of 0.07Å for all interatomic distances between the lanthanide ions and the ligand atoms of the first sphere of coordination for the 670 complexes considered, encompassing all trivalent lanthanide ions. The results therefore indicate that Sparkle/AM1 calculations possess geometry prediction accuracies for lanthanide complexes, with oxygen and/or nitrogen atoms in the coordination polyhedron, competitive with present day *ab-initio*/ECP calculations, while being hundreds of times faster. Indeed, The Sparkle model has been proven effective for luminescent complex design, especially when there is need to evaluate a large number of different putative structures in a combinatorial manner.

(Instituto do Milênio de Materiais Complexos, Capes, CNPq, Cenapad/SP, Facepe)

Ricardo O. Freire¹ (PG), Gerd B. Rocha¹ (PQ), and Alfredo M. Simas¹ (PQ)

rfreire@ufpe.br

¹*Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50670-901, Recife, PE, Brazil*

Keywords. lanthanide, ab-initio, ECP.

Luminescent devices are normally solid-state devices. Therefore prediction of coordination polyhedron crystallographic geometries of lanthanide complexes is both central for the design of new ligands capable of forming stable and highly luminescent complexes as well as an open area of research. Accordingly, we present in this work a report on the capability of various *ab-initio* calculations using the effective core potential of Dolg et al. (1989) in reproducing the coordination polyhedron geometries of lanthanide complexes.

Due to the high computational costs involved, we first studied the isolated cation of nona-aqua-europium(III) tris (trifluoromethanesulfonate), $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, with all fifteen combinations of HF, B3LYP and MP2 (Full) with STO-3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G* and 6-31G+ basis sets. To confirm the discovered trends, we further computed, with more manageable model chemistries, six larger representative complexes of Eu(III). Subsequently, we made an attempt to substantiate the generality of our findings by computing representative complexes of Sm(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), for a total of thirty-seven more structures. Finally, to establish the robustness of our findings, we further computed eight more dilanthanide ion complexes, where the two lanthanide ions face each other. In summary, a total of eighty *ab-initio* full geometry optimizations on fifty-two complexes of eight different lanthanide ions, the largest containing 164 atoms, were performed to confirm our findings.

Our results indicate that the usual expectation that either an increase in the basis set, or in the level of calculation, or both, should result in an increase in accuracy, does not seem to hold true when what is sought is prediction of coordination polyhedron crystallographic geometries from isolated lanthanide ion complexes *ab-initio* calculations using the ECP of Dolg et al (1989). At least not for the lanthanide ion complexes studied. Despite the possibility that these findings may not hold true if other ECPs are used, our results evidence that RHF/STO-3G with Dolg et al (1989) ECP appears to be the most efficient model chemistry in terms of coordination polyhedron crystallographic geometry predictions from isolated lanthanide complex ion calculations. Our results further indicate that Cosentino *et al.*'s suggestion of using RHF/3-21G/ECP geometries may be perhaps a more robust, although not necessarily more accurate, recommendation to be adopted for the general case. Nevertheless, a question is naturally posed: why are RHF/STO-3G with Dolg et al ECP (1989) coordination polyhedron crystallographic geometry predictions from isolated lanthanide ion complexes calculations generally so accurate? Presently we do not know that, but fortunately that is so, because RHF/STO-3G/ECP are relatively fast *ab-initio* calculations.

(Instituto do Milênio de Materiais Complexos, Capes, CNPq, Cenapad/SP, Facepe)

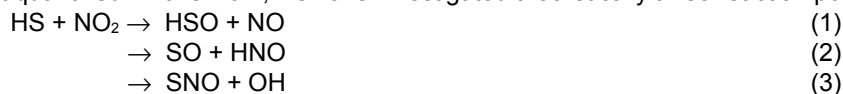
Stella Maris Resende (PQ)

stella@qmc.ufsc.br

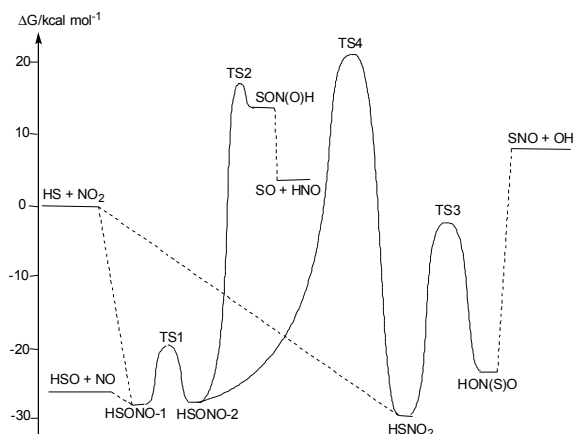
Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 88040-900, Brasil.

Keywords: atmospheric chemistry, thermochemistry, reaction.

The influence of sulfur compounds in the climate regulation has led to many investigations about these species. The HS radical is important, but the accurate determination of the mechanism and the kinetics of the atmospheric oxidation of this compound still is challenging. It is due to the fact that experimental methods for kinetic measurements of its reactions are frequently associated with secondary processes leading to regeneration of HS. Concerning the reaction between HS and NO₂, some experimental investigations were conducted, using different techniques to produce and detect HS. The only product detected was HSO, but it was not quantified. In this work, we have investigated theoretically three reaction possibilities:



All species were fully optimized at the UMP2/cc-pVTZ level of theory. Additional single points energy calculations were conducted at the UMP2/cc-pVDZ, UMP2/cc-pVQZ and CCSD(T)/cc-pVTZ levels, aiming to reach the limit for an infinite basis set through the CBS procedure, and to account for the electronic correlation in a more precise way, using the additivity approximation. Thermodynamical values were calculated at 298 K and 1 atm. We have identified a complex mechanism for the reaction between HS and NO₂. A Gibbs free energy diagram is depicted in the figure below. The formation of HSONO and HSNO₂ is spontaneous and fast. Channel 1 products could be reached by two pathways: direct decomposition of HSONO (1 or 2) in HSO + NO, or isomerization of HSNO₂ into HSONO-2, followed of its decomposition. However, the energy barrier for HSNO₂ isomerization is very high ($\Delta G^\ddagger = 52$ kcal mol⁻¹), and this step will not be important. Channels 2 and 3 involve isomerizations described by TS2 and TS3, which are also very unfavorable. Besides, these two channels are endothermic and not spontaneous. So, we can conclude that SO + HNO and SNO + OH will not be observed as products of this reaction. In this way, the only products expected are HSNO₂ and HSO+NO. These reactions involve an addition, and the orientation of HS during the collision with NO₂ will determine the product yield. Since NO₂ has two oxygen atoms, HS attack into O, leading to HSONO, will be statistically two times more effective than the formation of HSNO₂, where an attack of the sulfur atom to nitrogen occurs. Therefore, we can estimate that the rate formation of HSONO will be two times that of HSNO₂. Although HSNO₂ was not observed in the experiments, there is not doubt that it is formed in this reaction. Therefore, its decomposition remains a challenge, since we have shown that its isomerization, through TS4, is not effective. Besides, the high stability of HSNO₂ precludes its dissociation in the reactants again. We suppose that it should be oxidized in the reaction medium in parallel processes, and we suggest new investigations considering this possibility.



Reaction of Cl radical with H₂S: the role of the dynamical effects on the kinetics.

Solange Vandresen (IC) and Stella Maris Resende* (PQ) stella@qmc.ufsc.br

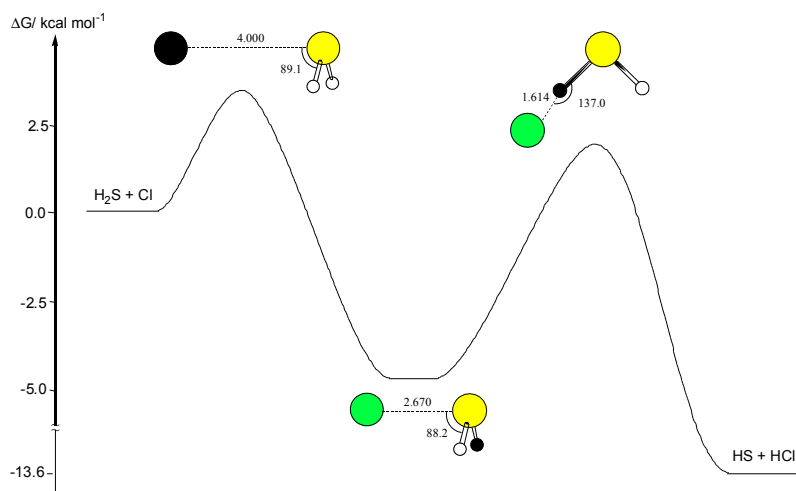
Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 88040-900, Brasil.

Palavras-Chaves: *atmospheric chemistry, kinetics, reaction.*

Hydrogen sulfide is released in great quantities in the environment by natural processes of biological matter decomposition. In the atmosphere, it is oxidized until SO₂, which is the precursor of the H₂SO₄. Sulfuric acid acts as condensation nucleus for water to generate clouds, so that the presence of sulfur compounds in the atmosphere is directly related to climatic phenomena. Chlorine radical is a tropospheric oxidant, and its reaction with H₂S was shown to be fast in some experimental investigations. However, the kinetic and mechanistic aspects of this reaction were not fully elucidated yet. Kinetic experimental values range from 4.0 to 10.5 × 10⁻¹¹ cm³molecule⁻¹s⁻¹, and it is suggested that an adduct may play a critical role in this reaction, but it was not identified experimentally.

In this work, we have investigated this reaction theoretically. The optimizations of the stationary points were conducted at the QCISD/cc-pV(T+d)Z level of theory. Additional single point calculations were done at the UMP2/cc-pV(D+d)Z and UMP2/cc-pV(Q+d)Z levels, aiming to reach the basis set limit through the CBS procedure. A better level of electronic correlation was accounted with a CCSD(T,full)/cc-pV(T+d)Z calculation and the additivity approximation. Thermodynamical values were calculated at 298 K and 1 atm.

In the figure below is depicted a Gibbs free energy diagram for this reaction, along with the structures of the more relevant species involved. The products will be HS and HCl. The first transition state was obtained through a variational calculation. The reaction path was constructed following the S-Cl distance, and optimizing all other variables. From the diagram, we can see that the adduct is a very stable species, and it will be important in the kinetics of this reaction. Considering the steady-state approximation for the adduct concentration, we have obtained a value of 3.5 × 10⁻¹⁰ cm³molecule⁻¹s⁻¹ for the rate constant. This value is nearly 10 times greater than that experimentally determined. Considering that our calculation is essentially converged, this difference may be attributed to dynamical effects present in this reaction system. Thus, the highly energetic H₂S...Cl adduct probably does not distribute adequately its energy and could come back to the reactants. This recrossing of the variational transition state would lead to the lower rate constant observed. More investigation on this system should consider classical trajectories calculations.



Osmair Vital de Oliveira (PG)* e Luiz Carlos Gomide Freitas (PQ)

* osmair@qt.dq.ufscar.br

Departamento de Química - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - Universidade Federal de São Carlos

PALAVRAS-CHAVES: dinâmica molecular, denaturação, proteínas.

Na literatura é bem conhecido que alguns agentes, sejam puros ou em solução aquosa, são capazes de estabilizar ou denaturar estruturas peptídicas ou protéicas. Agentes conhecidos na estabilização de proteínas são os álcoois e açúcares e entre denaturantes, a uréia é um agente típico. Entretanto, ainda não existem mecanismos moleculares que expliquem efetivamente o efeito destes agentes na estrutura de proteínas. No que tange à estabilização de proteínas por álcoois e açúcares, a principal hipótese sugerida é o fato destes agentes aumentarem a tensão superficial da água, induzindo as proteínas a adotarem uma melhor conformação neste meio. Entretanto, é bem conhecido que certos políeis, tais como glicerol e etileno glicol, diminuem a tensão superficial da água e ao mesmo tempo aumentam a estabilidade de proteínas.

Neste trabalho propomos um mecanismo para explicar a estabilização de proteínas na presença de etileno glicol. Como modelo de proteína foi utilizado um peptídeo constituído de 16 resíduos de serina com conformação inicial em α -hélice. A estabilidade desta estrutura em meio aquoso, em etileno glicol (EG) puro e na mistura binária (EG/água) foi investigada com a metodologia de Dinâmica Molecular (DM). Os cálculos de DM foram executados com o programa GROMACS versão 3.1.4, no ensemble NPT, a $T=298$ K e $p=1,0$ atm. O passo de integração das equações do movimento foi de 0,001 ps e o tempo total de simulação foi de 10000 ps. Parâmetros do campo de força OPLS-AA foram utilizados para descrever a estrutura do peptídeo e para a água adotou-se o modelo SPC flexível. Para o EG utilizou-se o modelo OPLSAA-SEI-M, previamente desenvolvido neste Laboratório [1].

Valores do RMSD (*Root Mean Square Deviation*) mostram que a estrutura peptídica é estabilizada em etileno glicol puro e na mistura binária, o contrário sendo observado para o peptídeo em água. Quanto à dinâmica da cadeia peptídica, valores de RMSF (*Root Mean Square Fluctuation*) mostram maior flexibilidade do grupo carboxila comparativamente ao grupo amino nos três sistemas estudados. Os resultados mostram que no sistema binário o peptídeo é parcialmente denaturado. O mecanismo de denaturação do peptídeo em água se deve à intercalação de moléculas de água na cadeia lateral, difusão destas para o interior da hélice e posterior competição e rompimento de ligações de hidrogênio intramoleculares do peptídeo. A estabilização do peptídeo em EG puro deve-se à intercalação de moléculas de EG nas cadeias laterais via ligações de hidrogênio múltiplas, formando assim uma “pinça molecular” unindo sítios distantes. A denaturação parcial da α -hélice na mistura binária pode ser atribuída à competição entre moléculas de água e EG na camada de solvatação do peptídeo. A análise do contato entre moléculas de água e EG na primeira camada de solvatação evidencia que uma molécula de EG desloca duas moléculas de água, contribuindo para a estabilização da α -hélice segundo o mecanismo descrito acima.

[1] Osmair V. Oliveira and Luiz Carlos Gomide Freitas, “Molecular dynamics simulation of liquid ethylene glycol and its aqueous solution”, *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, 2005, article in press.

Apoio (CNPq)

APLICAÇÃO DO MODELO CCFDF NO ESTUDO INTENSIDADES NO IV DE COMPLEXOS DE LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO

João Viçoso da Silva Júnior¹ (PG)*, Roberto Luiz Andrade Haiduke² (PQ) e Roy Edward Bruns¹ (PQ).

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, CEP: 13083-970, Campinas-SP, Brasil. ²Instituto de Química de São Carlos, Universidade Estadual de São Paulo, CP 780, CEP: 13560-970, São Carlos-SP, Brasil. joaojr@iqm.unicamp.br

Palavras-Chaves: intensidades vibracionais, ligação de hidrogênio, CCFDF. INTRODUÇÃO

O fenômeno do aumento drástico de intensidade da banda no IV referente ao estiramento X-H em complexos formados por ligação de hidrogênio, em relação aos monômeros, é muito conhecido e registrado na literatura química.¹ Uma vez que este fato está relacionado à variações no momento dipolar molecular, o modelo CCFDF (decomposição AIM² das derivadas médias do momento dipolar em carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo) parece ser uma ferramenta útil para comparar a estrutura eletrônica do complexo com a dos monômeros que o constitui, em termos de conceitos fisicamente simples e claros.

Neste estudo foi investigado o complexo CNH---HCN, que é de interesse na síntese de prebióticos.³

CÁLCULOS

Os cálculos foram realizados usando o programa Gaussian 98 em uma DEC ALPHA workstation. O nível de teoria utilizado foi o MP2 com o conjunto de funções de base 6-311++G(3d,3p). Todos os cálculos foram realizados utilizando a geometria de equilíbrio das moléculas e os fluxos foram calculados deslocando cada átomo da molécula de 0,01 Å em cada direção dos eixos Cartesianos. As contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo foram calculadas utilizando programas em FORTRAN escritos em nosso laboratório.

Os sistemas moleculares estudados foram CNH, NCH e CNH---NCH.

RESULTADOS

A comparação da intensidade (MP2/6-311++G(3d,3p)) da banda associada ao estiramento NH no complexo com o mesmo estiramento na molécula CNH revela um aumento de 4,4 vezes.

A análise dos elementos do tensor polar do complexo e das moléculas que o constitui, decompostos pelo modelo CCFDF, mostra que as principais alterações ocorrem na contribuição de fluxo de carga dos elementos paralelos referente aos átomos de H (0,519 e) e de N (-0,379 e) diretamente envolvidos na ligação de hidrogênio.

A análise das diferenças entre as contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo para o modo normal referente ao estiramento NH do complexo e do monômero CNH, mostra que o fluxo de carga é a contribuição que sofre alteração mais relevante (0,22 e). Além de que, as três contribuições apresentam o mesmo sinal, de maneira que elas se reforçam para contribuir para o aumento de intensidade do estiramento NH no complexo CNH---NCH.

CONCLUSÃO

O modelo CCFDF mostrou-se eficaz para explicar o aumento de intensidade da banda referente ao estiramento N-H do complexo estudado, mostrando que a ligação de hidrogênio promoveu uma significativa transferência de carga intramolecular (fluxo de carga) que se soma às outras duas contribuições menores (carga e fluxo de dipolo) aumentando a intensidade da banda referente a este estiramento.

REFERÊNCIAS

¹Hamilton, W. C.; Ibers, J. A. "Hydrogen bonding in solids", W. A. Benjamin, Inc.: New York, NY, 1968.

²Bader, R. F. W. "Atoms in Molecules: A Quantum Theory", Clarendon Press: Oxford, UK, 1990.

³Clemmons, J. H.; Janien, P. G.; DyKstra, C. E. *Mol. Phys.* 1983, 48, 631.

(FAPESP)

CORRELAÇÃO ENTRE AS CONTRIBUIÇÕES DE FLUXO DE CARGA E FLUXO DE DIPOLO DO MODELO CCFDF

João Viçozo da Silva Júnior¹ (PG)*, Roberto Luiz Andrade Haiduke² (PQ) e Roy Edward Bruns¹ (PQ).

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, CEP: 13083-970, Campinas-SP, Brasil.

²Instituto de Química de São Carlos, Universidade Estadual de São Paulo, CP 780, CEP: 13560-970, São Carlos-SP, Brasil.

joaojr@iqm.unicamp.br

Palavras-Chaves: *intensidades vibracionais, CCFDF.*

INTRODUÇÃO

O modelo CCFDF, resultante da decomposição AIM¹ das derivadas médias do momento dipolar^{2,3} (cargas GAPT - Generalized Atomic Polar Tensor) em contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo, tem se mostrado eficaz para descrever a distribuição de cargas eletrônicas em moléculas, bem como suas alterações durante os movimentos vibracionais.

Estas três contribuições apresentam interpretações físicas simples e claras. Neste contexto, a análise das tendências de correlação observadas entre as contribuições podem revelar fenômenos físicos interessantes relacionados à distribuição de cargas eletrônicas.

Os cálculos foram realizados usando o programa Gaussian 98 em uma DEC ALPHA workstation. O nível de teoria utilizado foi o MP2 com o conjunto de funções de base 6-311++G(3d,3p). Todos os cálculos foram realizados utilizando a geometria de equilíbrio das moléculas e os fluxos foram calculados deslocando cada átomo da molécula de 0,01 Å em cada direção dos eixos Cartesianos. As contribuições de carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo foram calculadas utilizando programas em FORTRAN escritos em nosso laboratório.

RESULTADOS

A *Figura 1* mostra uma boa concordância entre as intensidades de bandas fundamentais no IV obtidas experimentalmente e as intensidades calculadas diretamente da função de onda ou utilizando o modelo CCFDF. A *Figura 2* revela uma correlação negativa (-0,99) entre as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo, obtidas através do modelo CCFDF.

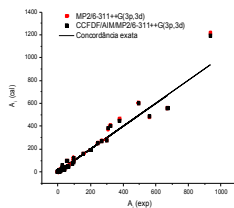


Figura 1 – Intensidades calculadas (MP2 e CCFDF) versus intensidades experimentais.

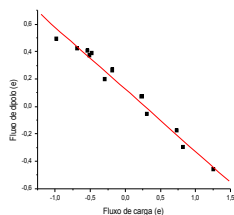


Figura 2 – Fluxo de carga do carbono versus seu fluxo de dipolo.

CONCLUSÃO

O modelo CCFDF mostrou-se eficaz para se calcular as intensidades de bandas fundamentais na região do IV.

A correlação negativa observada entre as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo observada para os cloro-fluoro-clorofluorometanos revela a existência de um forte efeito de relaxação dipolar associada a distorções de densidade eletrônica provocada por fluxos de carga.

REFERÊNCIAS

¹Bader, R. F. W. "Atoms in Molecules: A Quantum Theory", Clarendon Press: Oxford, UK, 1990.

²Haiduke, R. L. A.; Oliveira, A. E. de; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 6788.

³Haiduke, R. L. A.; Bruns, R. E. *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 2680. (FAPESP)

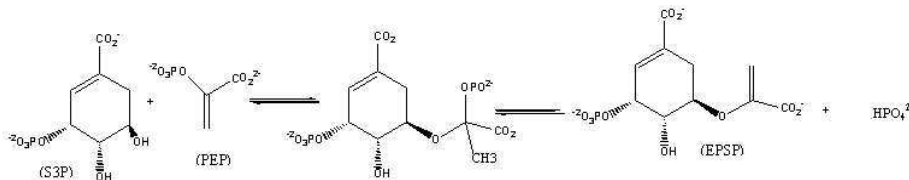
Anivaldo Xavier de Souza¹ (PG), Carlos Mauricio R. Sant'Anna² (PQ)*

1- *Ctur- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, anivaldo@ufrj.br*

2- *Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFRRJ, santanna@ufrj.br*

Palavras Chave: EPSP sintase, sítio ativo, método semi-empírico

A enzima 5-enolpiruvil-chiquimato 3-fosfato (EPSP) sintase catalisa a reação entre o fosfoenolpiruvato (PEP) e o substrato chiquimato-3-fosfato (S3P), formando os produtos EPSP e fosfato inorgânico, etapa essencial na biossíntese de compostos aromáticos em algas, plantas superiores, bactérias e fungos¹:



Como esta rota está ausente nos animais superiores, a EPSP sintase é um alvo bioquímico interessante para o desenvolvimento de herbicidas com baixo impacto ambiental, assim como de agentes contra patógenos de origem bacteriana e fúngica. A substituição do aminoácido D305 por uma alanina na EPSP sintase de *Escherichia coli* permitiu a co-cristalização da enzima com o intermediário da reação, possibilitando a identificação dos aminoácidos envolvidos nas interações com o intermediário (código 1Q36 do *Protein Data Bank*)². Por não conter as posições dos hidrogênios, a estrutura não permite identificar os estados de protonação dos aminoácidos ácidos e básicos, essencial para se compreender o mecanismo da reação.

Neste estudo, utilizamos técnicas de modelagem molecular para se avaliar os estados de protonação de 4 resíduos de aminoácidos (H385, K22, K340 e K411) do sítio ativo da enzima. A primeira etapa deste trabalho foi a seleção dos aminoácidos e das moléculas de água situados em uma esfera de 6 Å ao redor do intermediário, num total de 650 átomos. As ligações peptídicas foram fixadas e todos os resíduos de arginina foram assumidos protonados. Foram construídos 16 modelos pela combinação dos estados de protonação dos resíduos H385, K22, K340 e K411. Foi utilizado o programa Mopac2002⁴ para otimizar as geometrias com o método de orbital molecular semiempírico PM3³.

Os modelos 1, 2, 5, 6, 9, 10, 13 e 14, que continham K411 neutro, apresentaram valores calculados mais longos do que o experimental para a distância entre um dos átomos O do grupo fosfato do PEP ligado ao S3P e o N da cadeia lateral de K411, o que sugere que K411 deve estar protonado. Ao se sobrepor os modelos 3 (com H385 neutro) e 4 (com H385 protonado) com a estrutura cristalográfica, pode-se observar que a posição do resíduo protonado R386, adjacente a H385, é melhor representada em 3. O maior afastamento no modelo 4 é provavelmente causado pela repulsão eletrostática entre os dois resíduos protonados.

Ao se comparar os modelos 3 (com K22 neutro), 7 e 8 (ambos com K22 protonado), foi observado que a posição de K22 está mais próxima da estrutura cristalográfica em 7 e 8, sugerindo que K22 está protonado. Contudo, o modelo 8 contém H385 protonado, gerando repulsão sobre o resíduo protonado R386, em discordância com a estrutura experimental. Os modelos 11 e 12 contêm K22 neutro e, como o modelo 3, não reproduzem bem a estrutura cristalográfica nessa região. Ao se comparar os modelos 7 com 15 e 16, quem contêm o resíduo K340 protonado, foi observado que com o resíduo K340 protonado há formação de ligação hidrogênio com a carbonila do resíduo N336, ficando mais próximo do experimental. No modelo 16, H385 está protonado e, como os modelos 4 e 8, foi descartado. Estes resultados nos permitem concluir que os resíduos K411, K22 e K340 estão protonados e o resíduo H385 está neutro no sítio ativo da enzima no momento da formação do intermediário do mecanismo de biossíntese da EPSP.

Bibliografia

¹Stauffer, M E., Young, John K., Evans, J. N. S.; *Biochemistry* 2001, 40, 3951.

²Eschenburg, S. et al.; *J. Biol. Chem.* 2003, 278, 49215

³Stewart, J. J. P.; *J. Comp. Chem.* 1989, 10, 209.

⁴Fujitsu Co.

(FAPERJ)

Ozonólise do geraniol-*trans*: um estudo conformacional do reagente

Tadeu Leonardo (PG)*, Leonardo Baptista (PG), Edilson Clemente da Silva (PQ) e Graciela Arbilla (PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química da UFRJ

Palavras Chave: *geraniol, conformeros e conformacional*

e-mail: Tajo33@hotmail.com

O desenvolvimento dos métodos teóricos e a redução do custo computacional permitiram que, nos dias de hoje, fosse possível estudar uma extensa variedade de reações químicas de interesse utilizando-se as ferramentas da Química Computacional. Assim, a partir de dados de estrutura eletrônica obtidos através de cálculos quânticos ao longo do caminho de energia mínima (MEP) que liga reagentes a produtos, é possível entender como uma reação química acontece. O atual estágio desta área é o estudo de moléculas de maior complexidade, a análise dos resultados teóricos frente aos experimentais e a elucidação de rotas e mecanismos para reações consecutivas ou paralelas de interesse prático.

A reação de ozonólise do geraniol tem sido investigada experimentalmente, dada ao seu interesse em química atmosférica. Em particular, os resultados obtidos por Andrade *et al.* indicam a formação de vários produtos, devido à quebra de ligações em pontos distintos da molécula. Um mecanismo foi proposto pelo mesmo grupo para tentar explicar os resultados obtidos experimentalmente. Neste trabalho, pretende-se modelar alguns dos possíveis canais de ozonólise do geraniol. A primeira etapa é a análise conformacional do reagente, para isto, foi gerado inicialmente um conjunto de conformeros de menor energia obtidos pelo método de Monte Carlo e com um campo de força MMFF. Em seguida, as dez estruturas mais estáveis resultantes do cálculo anterior foram otimizadas, uma e uma, em níveis *Hartree-Fock* restrito (RHF) e funcional da densidade (DFT-B3LYP) utilizando-se as bases 6-31G*, 6-31G** e 6-311G*. A Tabela 1 apresenta a energia relativa dos conformeros, em kcal/mol, tomando-se como referência o conformero mais estável obtido, para alguns níveis de cálculo. Observa-se que, em todos eles, o conformero 1 é o mais estável. A geometria deste conformero se compara bem à obtida experimentalmente em condições de temperatura e pressão semelhantes à que a reação se processa. A análise conformacional dos produtos (quando necessária) e o estudo do primeiro canal de reação estão em andamento.

Tabela 1: Energias relativas em fase gasosa a 1atm e 298K

	RHF/6-31G*	RHF/ 6-31G**	RHF/ 6-311G*	B3LYP/6-31G*
Conformeros	Energia rel	Energia rel	Energia rel	Energia rel
conformero1	0	0	0	0
conformero2	0,027	0,025	0,047	0,051
conformero3	0,161	0,127	0,15	0,112
conformero4	0,178	0,179	0,209	0,193
conformero5	0,452	0,431	0,557	0,457
conformero6	0,475	0,462	0,58	0,496
conformero7	0,598	0,586	0,595	0,517
conformero8	0,635	0,596	0,742	0,531
Conformero9	0,791	0,782	0,915	0,62
Conformero10	1,284	1,24	1,521	0,891

Agradecimentos:

A CAPES pela bolsa de doutorado, CNPQ e FAPERJ

Victor H. Rusu^{1,*} (IC), João Bosco P. da Silva¹(PQ), Mozart N. Ramos¹ (PQ), Sérgio E. Galembeck² (PQ), Renato L. T. Parreira (PG)²

victorusu@gmail.com

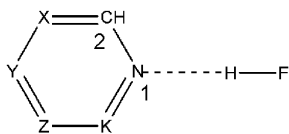
1 – Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife (PE), Brasil.

2 - Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto (SP), Brasil.

Palavras-Chaves: Azinas Aromáticas, Ligação de Hidrogênio, *Ab Initio*.

A presença de Ligações de Hidrogênio (LH) envolvendo anéis heterocíclicos aromáticos é de fundamental importância no estudo de sistemas biológicos, tal como nos pares de base do DNA. Recentemente, a formação de LH entre pirazina e diversos ácidos de Bronsted foram alvo de estudos teóricos no nosso grupo [1].

Neste trabalho, um estudo sistemático das mudanças energéticas, geométricas, eletrônicas e espectroscópicas, decorrentes da formação de LH entre um conjunto de azinas aromáticas (piridina **1**, pirazina **2**, piridazina **3**, pirimidina **4**, 1,3,5-triazina **5** e 1,2,4-triazina **6**) e fluoreto de hidrogênio (Figura 1), foram realizadas por meio de cálculos *ab initio* HF/6-31++G(d,p) e MP2/6-31++G(d,p) através do programa Gaussian 98. A aromaticidade foi calculada pelo método HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) e pelo índice de Bird.



- (1) X = CH, Y = CH, Z = CH, K = CH (Piridina)
 (2) X = CH, Y = CH, Z = CH, K = N (Piridazina)
 (3) X = CH, Y = CH, Z = N, K = CH (Pirimidina)
 (4) X = CH, Y = N, Z = CH, K = CH (Pirazina)
 (5) X = N, Y = CH, Z = N, K = CH (1,3,5 Triazina)
 (6) X = CH, Y = N, Z = CH, K = N (1,2,4 Triazina)

Figura 1 – Estrutura geral dos complexos de azinas aromáticas com ácido fluorídrico.

Nossos resultados indicam que as principais mudanças geométricas ocorrem nas ligações próximas a LH, quais sejam, na ligação H-F do ácido fluorídrico e na ligação N1C2 de **1-6**. Já com relação a energia da LH, incluindo a correção do erro de superposição do conjunto de base (BSSE) e da energia do ponto zero (ZPE), $E^{BSSE,ZPE}$, observamos que este parâmetro varia segundo o número e a posição dos átomos de nitrogênio no anel aromático. Por exemplo, o cálculo MP2/6-31++G(d,p) prevê valores de $E^{BSSE,ZPE}$ de 9,77 kcal.mol⁻¹, 8,72 kcal.mol⁻¹, 8,01 kcal.mol⁻¹, 8,13 kcal.mol⁻¹, 6,35 kcal.mol⁻¹ e 7,42 kcal.mol⁻¹ para os complexos **1-6**, respectivamente. Com relação as três possíveis estruturas não equivalentes associadas ao complexo **6**, nossos cálculos apontam como o complexo mais estável aquele com o HF ligado no nitrogênio-1. Podemos também notar que a estabilidade dessas LH está associada a quantidade de carga transferida dessas azinas aromáticas para a espécie H-F. Elas valem 0,140 e, 0,127 e, 0,126 e, 0,128 e, 0,113 e 0,120 e para os complexos **1-6**, respectivamente. Finalmente, um outro reflexo da complexação-H são as mudanças observadas no espectro de infravermelho. Por exemplo, a freqüências do oscilador H-F é deslocada em -899 cm⁻¹, -728 cm⁻¹, -734 cm⁻¹, -768 cm⁻¹, -596 cm⁻¹ e -648 cm⁻¹ pela formação dos complexos **1-6**, respectivamente. Por outro lado, a intensidade deste oscilador no complexo-H cresce, em relação ao H-F isolado, por fatores de 19, 17, 17, 17, 14 e 15 nos complexos de **1-6**, respectivamente. Não se notam alterações na aromaticidade das azinas com a complexação. Isso é um reflexo das pequenas alterações nas geometrias destes compostos, pois os métodos se baseiam na análise de comprimentos de ligação.

Referência:

[1] J. B. P. da Silva *et. al.* J. Mol. Struct. 744-747, 217-220 (2005).

Apoio: CNPq, FAPESP, CAPES, FACEPE

Calculations of a Potential Energy Surface for the BN + H Reaction

Ana Cláudia P. S. Cruz (IC) and Patrícia R. P. Barreto (PQ)

anacorderosa@yahoo.com.br

Laboratório Associado de Plasma – LAP,

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE/MCT, CP515,

São José dos Campos, SP, CEP 12247-970, Brazil

KEY WORDS: potential energy surface, boron nitride, gaussian98.

From *ab initio* data a triatomic ground Potential Energy Surface (PES) of the BN + H reaction has been derived, considering a regular grid with more than 2000 points for $0.6 \leq R_{\text{BN}}, R_{\text{NH}}, R_{\text{BH}} \leq 6.5 \text{ \AA}$, and $0^\circ \leq \theta_{\text{BNH}} \leq 180^\circ$ using Gaussian98 program at MP2/6-31+G(d,p) level. The functional form of the analytical potential to which the *ab initio* data points are fitted is a well-know many-body expansion. The two-body terms were derived by fitting the *ab initio* energies (we used QCISD/6-311G(d,p) for the BH and NH, and CASSCF(4,5)/6-311+G(2d,2p) for the BN) to a Bond Order (BO) or Rydberg generalized potential, using the Powell method. The spectroscopic properties for the diatomic system were determined, using the Dunham expansion¹, to test the quality of these analytical potentials and compared with the experimental data. The error for the fitted diatomic potentials are below the acceptable chemical error, excepted for the BN fitting where this error are 2.213 and 2.198 kcal mol⁻¹, for the BO and Rydberg potential, respectively. Figure 1 compares the *ab initio* with the fitted BO and Rydberg potential for BH, NH and BN. Table 1 compares de main properties with the reference data.

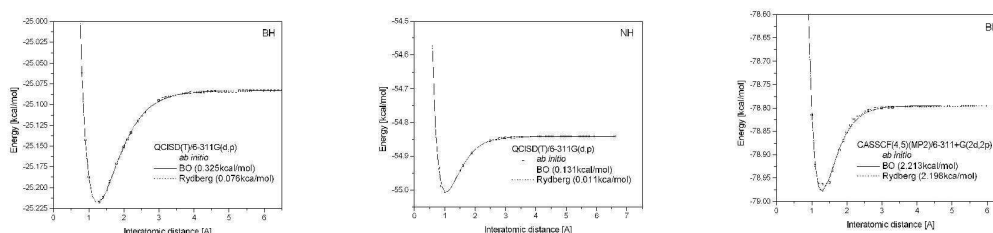


Figure 1: BH, NH and BN *ab initio* with the fitted BO and Rydberg potential

	R_{eq} [Å]	D_e [kcal mol ⁻¹]	B_e [cm ⁻¹]	α_e [cm ⁻¹]	ω_e [cm ⁻¹]	$\omega_e X_e$
BH – BO	1.2325	84.6098	12.0185	0.3085	2386.99382	31.4198
BH – Ryd- berg	1.2404	84.4702	11.8656	0.9179	2314.15936	27.5019
Reference	1.2325 ^{2,3}	79.8 ⁵	12.018 ²	0.412 ²	2366 ² , 2368 ³	49 ^{2,3}
	1.232 ⁴	84.7 ⁶	12.036 ³	0.413 ³	2367 ⁴	
NH – BO	1.1535	73.4353	13.4682	0.9188	2253.46704	121.8148
NH – Ryd- berg	1.0445	77.4660	16.4270	1.5662	3260.03383	70.5773
Reference	1.038 ^{2,3}	79.0 ± 0.4	16.65 ²	0.65 ²	3300 ² ,	78.3 ³
			16.666 ³	0.648 ³	3282.09 ³	
					3282 ⁴	
BN – BO	1.2810	114.8948	1.6667	0.0181	1623.0859	13.2287
BN - Ryd- berg	1.2899	116.4554	1.6437	0.0327	1566.6678	7.9419
Reference	1.281 ^{2,4}	107.7 ⁶ , 93 ± 5 ⁵	1.666 ^{2,3}	0.025 ^{2,3}	1514.6 ^{2,3} ,	12.3 ^{2,3}
					1515 ⁴	

1. J. L. Dunham, *Phys. Rev.*, 41,721 (1932).

2. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, second edition, 1950.

3. M. W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, monograph 9, 1998.

4. A. A. Radzig and B.M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions*. Springer-Verlag, Berlin, 1985.

5. R. C. West, M. J. Astle, and W. H. Beyer, editors. *CRC Handbook of Chemistry and Physical*. CRC Press, Inc., Boca Raton, 65 edition, 1985.

6. M. D. Allendorf and C. F. Melius. *J. Phys. Chem. A*, 101, 2670, 1997.

(CENAPAD)

Docking of β -lapachol Derivatives as Inhibitors of Flavoenzymes related to Chagas' Disease

Ignez Caracelli^{1*} (PQ), Julio Zukerman-Schpector² (PQ), Carlos Alberto Brandt³ (PQ)

*e-mail: ignez@fc.unesp.br

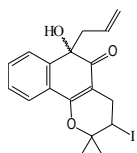
¹Department of Physics, UNESP-Bauru, ²DQ-UFSCar, São Carlos, ³I. Butantã, São Paulo, Brazil.

Palavras-chave: docking, crystal structure, trypanothione and glutathione reductases

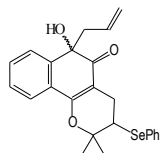
Chagas disease is still today one of the most important endemic parasitic disease in Central and South America. In these continents it was estimated that there are 20 million of people infected with protozoan *Trypanosoma cruzi*. As yet, the chemotherapy of Chagas' disease remains an unsolved problem, further search for new drugs must continue by means of nucleating existing chemotherapy efforts. Lapachol and several derivatives, which were assayed against trypomastigotes, showed relevant trypanocidal activity.

Molecular docking can fit molecules together in a favorable configuration to form a complex system. The structural information from the theoretically modeled complex may help to understand the interactions between the target-enzyme and the ligands. We have selected to study, glutathione and trypanothione reductase (GR and TR), two related flavoproteins that possess a key role in antioxidant processes. The fact that TR is absent in humans makes it a possible target of antiparasitic drugs.

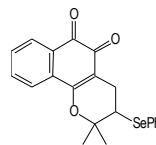
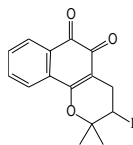
Docking studies were carried out using the protein crystal structures obtained from the Protein Data Bank under 1GRA and 1XAN entries for human GR and 1NDA for TR from *T. cruzi*. In each case two possible binding sites were studied, namely the active site (AS) and the interface site (IS). As ligands the X-ray crystal structures of (1) and (2) and their modeled dione derivatives (3) and (4), with MOPAC charges, were used. In order to verify the *binding patterns*, defined as the binding modes with enough statistical weight, graphical analyses of the docking results were undertaken.



(1)



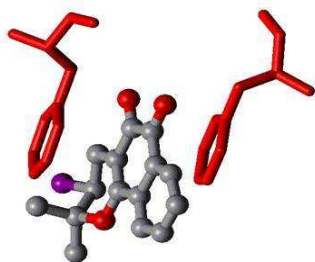
(2)



(3)

X-ray pentahydro-5-oxaphenanthrene molecules

Modeled Dione Derivatives



Phe A78 and Phe B78 of 1XAN,
with modeled modeled ligand

For molecules (1) and (2) it was not possible to recognize, in the complexes, a binding pattern, whereas for the modeled ligands (3) and (4), it was possible to choose the preferred orientations in each site. Which is in agreement with the fact that compounds (3) and (4) showed *in vitro* accentuated trypanocidal activity, whereas, (1) and (2) were inactive.

Although the docking results show that the ligands are able to form complexes in the AS and IS of TR and GR, it could be seen that IS appears as the most favorable binding site. The ligands, in GR-IS, were positioned in a channel formed by PheA78 and PheB78, whereas, in TR-IS where there is a large cleft, many different orientations were obtained. These results suggest that the mode of inhibition is compatible with a mixed enzymatic mechanism, with a

preference for the IS.

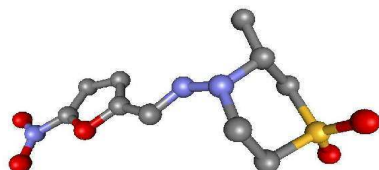
FUNDUNESP (Proc.01271/04-DFP), FAPESP, CNPq

Docking no estudo de Nifurtimox®, um fármaco para Doença de Chagas

Patrik Aparecido Pereira Honório¹, Sérgio Ricardo Pizano Rodrigues^{1,2}, Denis da Silva Corrêa^{1,2}, Ignez Caracelli^{1*}. *e-mail: ignez@fc.unesp.br

¹BioMat - Departamento de Física – FC – UNESP/Bauru - ²Departamento de Biologia – FC – UNESP/Bauru
Palavras-chave: *docking, crystal structure, trypanothione and glutathione reductases*

O mal de Chagas é causado pelo protozoário do gênero *Trypanosoma*. Ao contrário da maioria dos procariontos e eucariotos, eles possuem a enzima tripanotiona redutase (TR), que está relacionada com redução dos radicais livres em sua célula. Esta característica faz da TR uma molécula alvo para o desenho de fármacos inibidores. A enzima análoga no ser humano, a glutathione redutase (GR), tem uma estrutura tridimensional semelhante à da TR. As diferenças-chave entre o metabolismo do hospedeiro e o do parasita têm sido alvo para o desenvolvimento de novas drogas.



Nifurtimox®
(3-metil-N-[(5-nitro-2-furfuril)metileno]-
4-tiomorfolinoamina-1,1-dióxido)

Após ingestão do Nfx, os pacientes apresentavam sérios efeitos colaterais como: hiporexia, perda de peso, náuseas, vômitos, alergia cutânea e neuropatia periférica. Uma vez que a fase crônica foi atingida, a doença é essencialmente incurável, e a quimioterapia usual contra a doença de Chagas é ainda inadequada. Os dois principais fármacos utilizados na

fase aguda inicial são: Nifurtimox®, cujo mecanismo de ação envolve a produção de ânion superóxido, que é altamente tóxico ao parasita e Benznidazol®, que atua no sistema respiratório do parasita e também inibe a síntese do DNA.

O Nfx, assim como outros compostos estudados para atuarem como possíveis fármacos, têm sido desenhados para atuarem no sítio ativo da TR. O aspecto mais utilizado para tal, tem sido a diferença entre o caráter polar dos sítios ativos das enzimas: negativo para a TR e positivo para a GR.

Para os estudos de *docking* foram utilizadas as estruturas cristalográficas das proteínas GR e TR, obtidas no Protein Data Bank (PDB) e a do ligante Nifurtimox® do Cambridge Structural Database (CSD). Através de simulação computacional, foram feitos cálculos de *docking* rígido; os resultados obtidos dessa simulação foram avaliados em telas gráficas.

Foram consideradas as energias de *van der Waals* de atração e de repulsão, eletrostáticas, totais e as interações existentes nos complexos TR-Nfx e GR-Nfx formados. Na avaliação dos sítios ativos das duas enzimas, obteve-se energias comparáveis (ca. de -20 kcal/mol). Quando foram avaliados os sítios formados na interface dos dímeros funcionais das proteínas, obteve-se energia média de -27 kcal/mol no caso da TR e -33 kcal/mol para a GR. As menores energias foram obtidas para o sítio da interface, o que sugere um mecanismo de reação enzimático misto. Os resultados sugerem também maior afinidade pela enzima humana, o que faz do NFX um inibidor não-específico como seria desejável. A maior afinidade do Nfx pela GR do hospedeiro, poderia explicar os efeitos colaterais em pacientes que ingeriram o fármaco Nfx.

FUNDUNESP (Proc.01271/04-DFP), PAE/PROEX-UNESP, FAPESP, CNPq

ON THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND IN μ_3 - AND μ_4 -OXO UNITS

Erico S. Teixeira (PG)*, Ricardo L. Longo (PQ). *email; erico_teixeira@hotmail.com

Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco.

PALAVRAS-CHAVES: AIM, NBO, SBU.

Secondary building units (SBUs) are important moieties for preparing porous crystalline metal-organic frameworks (MOFs). Usually these SBUs are oxo-metal clusters, such as, μ_3 -OM₃ e μ_4 -OM₄ where M = Zn, Cu, Be, Fe, Mn, Co, etc., which are held together by carboxylates. For open shell metal ions these compounds can also exhibit magnetic properties. Despite these SBUs being useful there are few experimental or theoretical works that probe the nature of the chemical bonds in the M₃O and M₄O core. Thus, we have performed B3LYP/6-311G* calculations for the model complexes [Zn₃O(O₂CH)₆(H₂O)₃]²⁻ and [Zn₄O(O₂CH)₆]. Atoms-in-molecule and natural bond orbital analysis were performed and some distinct and even contradictory bonding pictures have emerged from both analysis. As a result, we are extending the scope of the complexes to include metal ions Be(II), Cu(I), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Mn(V), as well as other ligands for [Zn₃O(O₂CH)₆L₃]²⁻ and other bridge anion such as sulfate and nitrate.

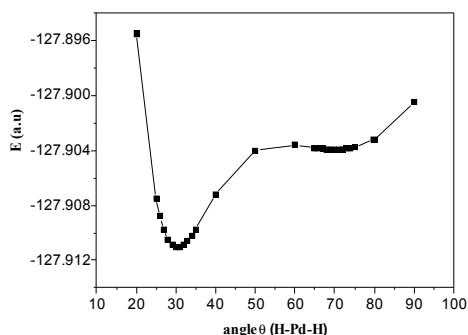
MECANISMO RVB PARA DISSOCIAÇÃO DE H₂ EM PALÁDIOJoacy Vicente Ferreira¹ (PG), Antonio Carlos Pavão¹ (PQ).

joacy@ufpe.br

¹Laboratório de Química Computacional, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife -PE.**Palavras-Chaves:** paládio, RVB, adsorção.

A adsorção e dissociação de H₂ na superfície de paládio têm sido muito investigada, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico, principalmente pela sua ampla aplicação em reações de hidrogenação. Neste trabalho procuramos caracterizar os estados moleculares do mecanismo de dissociação, em particular identificar o estado pré-dissociativo. A superfície é representada apenas com um átomo de Pd. Apesar de ser um modelo extremamente simples, ele tem a vantagem de representar bem as propriedades locais do sítio de adsorção e a interação com a molécula de hidrogênio. Foram utilizados cálculos Hartree-Fock e DFT-B3LYP, funções de Dunning cc-pVDZ para o hidrogênio e lan11dz e lan12dz para o paládio. Como se observa na figura abaixo, nos cálculos B3LYP/lan12dz o estado eletrônico de mais baixa energia para o sistema PdH₂ corresponde a uma geometria triangular com energia de ligação de 19,26 kcal/mol, ângulo de ligação (H-Pd-H) de 30° e distância de ligação H-H de 0,881Å, em boa concordância com cálculos MRSDCI [K. Balasubramanian, P. Y. Feng and M. Z. Liao. J. Chem. Phys. 88 (1988) 6955]. Porém observamos ainda um segundo mínimo na curva de energia potencial, com energia de ligação 14,75 kcal/mol e distância H-H 1,77Å. Essa estrutura, com uma distância H-H relativamente grande, é identificada aqui como o estado pré-dissociativo da molécula. Os dois estados moleculares identificados nos cálculos foram interpretados em termos de um mecanismo baseado na teoria da ressonância não-sincronizada de Pauling (RVB). O mecanismo proposto envolve duas etapas de transferência de elétron: doação superfície

→ H₂ e retro-doação H₂ → superfície, semelhante a uma proposta que já utilizamos com sucesso para descrever a dissociação de CO em superfícies de metais 3d [J. Phys. Chem. 105 (2001) 5].

Curva de energia potencial do sistema Pd-H₂ no estado ¹A₁.

Apoio CAPES, CNPq

MOLECULAR ORBITAL CALCULATION OF A QUARK-BOSON SYSTEM

Joacy Vicente Ferreira¹(PG), Antonio Carlos Pavão¹ (PQ).

joacy@ufpe.br

¹Laboratório de Química Quântica Computacional, Departamento de Química Fundamental,
Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540, Recife -PE.

Keywords: quark, exotic system, molecular orbital.

Ab initio molecular calculations are performed on the system formed by a nucleus of three quarks $u(+2/3)$ surrounded by a negative particle. This model is based on the assumption that the d-quark is a gluon field b^- coupled to the u-quark. As consequence of this consideration the proton (uud) can be described as a state formed for three u-quarks coupled to one bóson ($uuu + b^-$). These quark-gluon structure can be compared to the common molecular system H_3^{++} since the proton is formed by three positive centers surrounded by a negative particle. Gaussian function ($\exp(-r^2)$) are used to design optimized basis set for molecular orbital calculations. By using the a exponent ($1,32 \cdot 10^{10}$) calculated from the proton radius (0,87 fm) it is possible to obtain well-behaved potential energy curves for the proton.

Apoio: CAPES e CNPq

Wagner F. D. Angelotti^{1,*} (PG), Rogério Custodio¹ (PQ), André Luiz da Fonseca¹ (PG);

* angelotti@iqm.unicamp.br

1 - Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

PALAVRAS-CHAVES: método monte carlo quântico, teoria da matriz densidade, algoritmo.

Dentre os diversos modelos existentes para tratar de forma completa problemas de estrutura eletrônica, um dos mais promissores é o Monte Carlo Quântico (MCQ). Existem diversas alternativas para a realização de cálculos MCQ, sendo que as duas mais utilizadas são os Métodos Monte Carlo Quântico Variacional (MCQV) e de Difusão (MCQD). Estes métodos lidam com uma sistemática totalmente diferente das utilizadas atualmente para resolver a equação de Schrödinger e vem se destacando pela simplicidade de seus algoritmos e precisão na determinação de propriedades atômicas e moleculares.

A função de onda teste (função de onda fatorada) utilizada como aproximação para resolver a equação de Schrödinger encontrada na literatura separa o determinante de Slater em duas partes distintas e não apresenta justificativa física ou matemática formal. Neste sentido, a matriz densidade tem sido aplicada ao MCQ como uma alternativa de formalizar o uso de determinantes de Slater sem comprometer o sentido físico e matemático do modelo.

Foi implementado um algoritmo generalizado para a construção de determinantes de Slater para n elétrons através da teoria da matriz densidade. O determinante é calculado definindo-se todos os índices de todas as possíveis permutações, porém, considerando a propriedade de anti-simetria, a soma destes termos deve levar em consideração o produto de cada termo por $(-1)^p$, sendo p o número de permutações em relação à configuração de referência. O número de permutações é definido comparando-se cada índice eletrônico com todos os índices anteriores do mesmo grupo. Cada vez que um dos algoritmos anteriores for maior conta-se uma permutação. Para o cálculo da matriz densidade integrada nas coordenadas de spin, é necessário efetuar o produto $\Gamma(i', 2', \dots, n'; 1, 2, \dots, n) = \Psi^*(i', 2', \dots, n') \cdot \Psi(1, 2, \dots, n)$ e integrá-la nas coordenadas de spin. Desaparecerão neste processo de integração todos os produtos que possuírem a mesma coordenada eletrônica e spin-orbitais com spins antiparalelos.

Um outro algoritmo foi desenvolvido baseado na matriz densidade de primeira ordem (ρ) e é representado pela fórmula geral:

$$\Gamma(i', 2', \dots, n'; 1, 2, \dots, n) = \sum_{i=1}^{n\beta+1} \dots \sum_{\substack{z=n\alpha \\ z>y}}^n \sum_{\substack{l=1 \\ l\neq i \\ \vdots \\ l\neq z}}^{n\alpha+1} \dots \sum_{\substack{Z=n\beta \\ Z\neq i \\ \vdots \\ Z\neq z \\ Z>Y}}^n \begin{vmatrix} \rho_\alpha(i', i) & \dots & \rho_\alpha(i', z) & \rho_\beta(i', I) & \dots & \rho_\beta(i', Z) \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho_\alpha(z', i) & & \rho_\alpha(z', z) & \rho_\beta(z', I) & \dots & \rho_\beta(z', Z) \end{vmatrix}$$

Somente os termos diferentes de zero após a integração estão contemplados nesta expressão. Esta fórmula não apresenta uma forma trivial de programação e é uma generalização do algoritmo anterior. Podemos verificar o tempo computacional observando os exemplos da tabela 1 abaixo:

Tabela 1 – Tempo Computacional, em minutos, gasto para o cálculo da energia do estado fundamental (u.a.) das moléculas H₂ e LiH e para Li através do MCQD-MD.

	Algoritmo Generalizado	Algoritmo Otimizado (Fórmula Geral)	Energia
H ₂	19:00s	18:42s	-1.171524
Li	91:10s	86:35s	-7.474046
LiH	471:14s	384:16s	-8.059649

Embora os tempos das simulações acima não demonstrem uma vantagem significativa para a utilização da fórmula acima em relação ao tratamento de “força bruta”, o aprimoramento das implementações da fórmula proporcionam menor gasto do espaço em disco e tendem a ser mais eficientes em sistemas com maior número de elétrons.

(FAPESP, CNPq)

Sabrina S. Carara¹ (PG)*, H elio Chacham¹ (PQ)
scarara@fisica.ufmg.br

Departamento de Física – ICEX - UFMG – CP 702 – Belo Horizonte – CEP 30123-970 – MG – Brasil

Keywords: atomic defects, molecular dynamics, graphene

Introduction

Theoretical predictions have shown that energetic particles such as electrons and ions can induce atomic defects in graphene layers as a result of knock-on atom displacements.

The importance of this evidence is that atomic-scale defects in graphene layers alter the physical and chemical properties of carbon nanostructures. The observed structures are expected to be of use when engineering the properties of carbon nanostructures for specific device applications.

Typical stable graphene defects as pentagon-heptagon pairs, mono-vacancies, multi-vacancies and adatoms have been predicted.

Methodology

In this work, we report ab initio studies of formation of atomic defects in a graphene layer by the use of the molecular dynamics method. We employ the Density Functional Theory (DFT), within of the Born-Oppenheimer approximation, with the Generalized Gradient Approximation (GGA) for the exchange and correlation functional. A numerical basis set of double-zeta quality is used to represent the valence electrons. The core-valence interaction is described by a norm-conserving pseudopotential. A mesh cutoff of 150 Ry is used to calculate the electron density in real space. Unit cells with 18 and 32 atoms, respectively, are used for the study of the defects.

Results

Using the SIESTA code (version 1.3) and the Verlet method for molecular dynamics, we initially performed a set of tests in a graphene layer containing 18 carbon atoms in the unit cell.

The number of time steps used was 200, whereas the time step used was 0.2 fs.

To simulate the knock-on in a graphene layer, we gave a initial speed, up to 0.02  /fs ($\gg 2200$ m/s), for a arbitrary atom in varied directions and applied the conservation of linear momentum for the other 17 atoms of the layer. We observed the formation of a mono-vacancy, obtained with speeds up to 0.08  /fs in the z-direction and the trend of formation of dimers, trimers, isolated atoms and filaments of Carbon when the electron beam get at the layer in the plane directions x and y with intensities up to 0.3  /fs.

Furthermore, we also performed a set of tests in a graphene layer containing 32 carbon atoms. In this case, we performed tests by varying the intensity and direction of the initial speed. Some values used were 0.05, 0.08, 0.11, 0.23 and 0.30  /fs with angles 0 , 30 , 55 , 70  and 90  in relation to the z-direction. One of these results shows

an adatom-vacancy pair formed after one of the knock-on processes. It consists of an adatom atop a bond nearby a vacancy.

Conclusion

We observe that, for speeds below to 0.11  /fs in some directions, the C-C bonds are not broken, restoring the initial configuration of the system with the evolution of time.

For speeds larger than to 0.30  /fs in any direction, we observe that the configuration of the system tends to situations of isolated vacancies.

We observed the formation of an atomic defect known as adatom-vacancy-pair in one of our simulations. The characterization of this defect is being performed at present.

Main Reference

A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima : "Direct evidence for atomic defects in graphene layers" – Nature, vol.430 (2004).

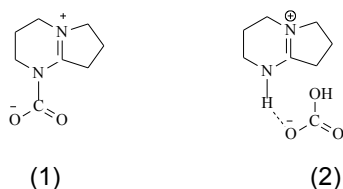
Síntese, caracterização e estudo DFT do complexo DBN-CO₂.

Aguinaldo R. Souza¹ (PQ), Eduardo R. Pérez² (PQ), Cibele A. Oliveira¹ (IC), Fernanda S. Pereira² (IC), Deuber L.S. Agostini² (IC). Julio R. Sambrano¹ (PQ). arobinso@fc.unesp.br

¹ Universidade Estadual Paulista, UNESP, Grupo de Modelagem e Simulação Molecular, Bauru/SP, CEP 17030-360, ² Departamento de Física, Química e Biologia, UNESP, Campus de Presidente Prudente/SP, CEP 19060-900.

PALAVRAS-CHAVES: Teoria do Funcional da Densidade, DBN (1,5-diazabicyclo [4,3,0] non-5-eno), Dióxido de Carbono.

A troca de ânions em membranas celulares de eritrócitos (glóbulos vermelhos) é essencial para o transporte de dióxido de carbono (CO₂) gerados nos tecidos periféricos e levados até o pulmão para eliminação através da respiração. Na sua forma gasosa o CO₂ é pouco solúvel em soluções aquosas como, por exemplo, no plasma sanguíneo. No entanto, a enzima Anidrase Carbônica converte o CO₂ para o ânion bicarbonato HCO₃⁻ que é solúvel em água. Este processo ocorre ao mesmo tempo em que a Hemoglobina exerce a sua função de transportadora de Oxigênio no plasma sanguíneo. A alta concentração, no citosol, de HCO₃⁻ formada pela Anidrase Carbônica induz à troca deste ânion, através da membrana celular, pelo íon Cl⁻. Se o processo de troca não ocorrer, o ânion HCO₃⁻ pode se acumular em níveis tóxicos no citosol durante, por exemplo, atividades motoras. No presente trabalho realizamos a síntese, a caracterização e a modelagem molecular do complexo formado entre o DBN (1,5-diazabicyclo [4,3,0] non-5-eno) e a molécula de CO₂, com o objetivo de elucidar a etapa de ativação da molécula de CO₂ durante o processo de catálise enzimática. A síntese do complexo DBN-CO₂ foi feita reagindo 10 mmols de DBN num balão de fundo redondo onde se fez passar uma corrente de CO₂ (fluxo constante de 25 mL.min⁻¹) durante uma hora com agitação e temperatura de 0 a 5 °C. O complexo DBN-CO₂ foi caracterizado por análise espectroscópica na região do infravermelho (FTIR) no intervalo de 500 a 3500 cm⁻¹. O complexo formado pode assumir duas formas: 1) Carbamato ou 2) Bicarbonato, representadas abaixo.



Nesta primeira etapa do trabalho foi estudada a forma Carbamato (1) do complexo DBN- CO₂. A simulação computacional em nível DFT com o método híbrido B3LYP foi desenvolvida aplicando os conjuntos de funções de base: 6-31G, 6-31G*, 6-31+G*, 6-31++G* e 6-31++G**. O solvente acetonitrila foi considerado como um contínuo aplicando o campo de reação autoconsistente (SCRf), modelo PCM, e uma constante dielétrica igual a 35.9. Na tabela abaixo são apresentadas as energias totais, em Hartree e alguns parâmetros geométricos selecionados.

Método/base	Energia (Hartree)	r (N-CO ₂) Å	Diedro (C ₁ -N ₂ -C ₁₀ -O ₁₁) Graus
B3LYP/6-31G	-571.89715	1.529	4.96
B3LYP/6-31G*	-572.07144	1.557	6.02
B3LYP/6-31+G*	-572.09728	1.525	13.02
B3LYP/6-31++G*	-572.09752	1.525	13.19
B3LYP/6-31++G**	-572.11326	1.525	9.45

Como esperado, a energia total da molécula diminui à medida que incluímos funções difusas; a distância entre o átomo de Nitrogênio do anel e o átomo de Carbono do grupo CO₂ torna-se constante quando incluímos a polarização e, inicialmente, uma diminuição da planaridade entre o anel do DBN e o CO₂ e, posteriormente, para a base B3LYP/6-31++G**, um aumento da planaridade. Iremos discutir

Agradecimentos: FUNDUNESP e Prof. Dr. Aldo Eloiso Job (DFQB-FCT-UNESP – Presidente Prudente)

Adsorption of BDT on an Au (111) surface

Renato B. Pontes (PG)*, A. Fazzio (PQ) and Antônio J. R. da Silva (PQ)
pontes@if.usp.br

Universidade de São Paulo, Instituto de Física, São Paulo, Brazil

Keywords: BDT adsorption, Molecular Electronics, Density functional theory calculations

Molecular electronics is a new trend in the science and technology at the nanometer-scale. A prototypical system where transport properties have been widely studied both experimentally [1] and theoretically [2] is benzene-1,4-dithiolate (BDT) on Au(111). However, to the best of our knowledge, there are no works that theoretically address the adsorption of BDT on Au(111). We present a detailed study of such a system for different surface coverages, and we find that except at high enough coverages, the BDT lowest energy configuration has the molecule almost lying down on the Au surface, which may have important implications for its charge transport properties. We have performed first-principles, density functional theory total energy calculations. To describe the Au(111) we use a slab consisting of four atomic layers in a (3x3) surface unit cell. This cell is supposed to describe a low coverage regime. The molecule and the top layer Au atoms were fully relaxed, whereas the other layers are fixed at the bulk positions. We studied the BDT in several configurations at different surface sites, such as fcc, top, bridge and hcp sites. When we initially considered geometries where the molecule was placed perpendicularly to the surface, we obtained as the lowest energy structure a configuration where the BDT was somewhat inclined (17.3° with respect to the surface normal), and is adsorbed at the fcc site. However, when we investigated a structure where we strongly tilt the molecule from this adsorbed configuration, and let the system relax, we find a very stable structure with the molecule almost lying down, with a final tilting angle of approximately 63.9° with respect to the surface normal. The adsorption site is displaced from the fcc site toward the bridge site (bridge-fcc). The adsorption energies for these two configurations are 1.04 and 1.33 eV, respectively, indicating that the lying down structure is more stable by 0.29 eV. This difference may be important to explain the disagreements between the calculated and measured conductance. Our results suggest that there may be a small barrier of approximately 0.04 eV separating both structures, at an adsorption angle close to 40° . When we used a (2x2) surface unit cell slab, where the BDT is at a high coverage, we verified that the molecule stays in an almost perpendicular conformation. On Figure 1 we can be seen the lowest energy SAMs of BDT on a (3x3) and a (2x2) slab. Analysis of the geometries, electronic structure, and STM theoretical images of these structures will be presented.

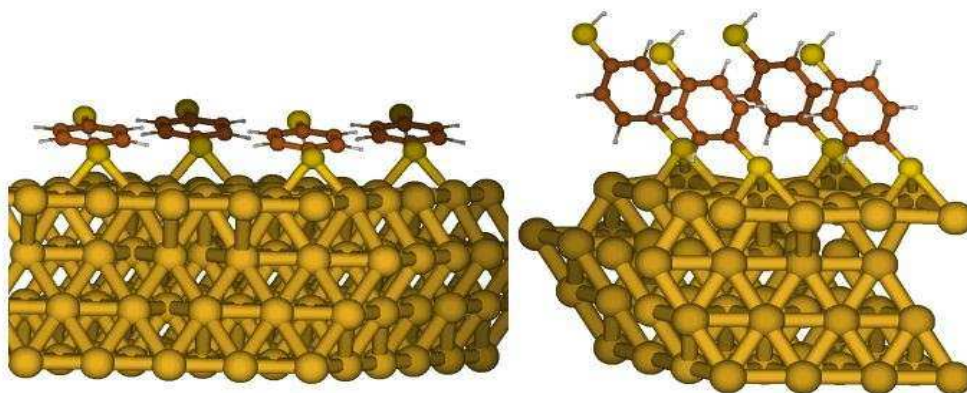


Figure 1. Illustrations of the lowest energy SAMs of BDT on an Au(111) surface. Left panel: (3x3) surface unit cell. Right panel: (2x2) surface unit cell.

This work was supported by the Brazilian agencies FAPESP and CNPq. We also would like to thank CENAPAD-SP for computer time.

[1] M. A. Reed et al., *Science* **278**, 252 (1997); X. Xiao et al. *Nano Lett.* **4**, 267 (2004).

[2] Y. Q. Xue and M. A. Ratner, *Int. J. Quant. Chem.* **102**, 911 (2005), and references therein.

Estudo de Nanopartículas de Silício para Células Fotovoltaicas.

Autor: Eduardo Perini Muniz (PQ, eduardo.muniz@cetec.br)* ¹.

¹ *Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, Setor de Tecnologia Metalúrgica.*

Palavras Chave: Nanopartículas, estudos teóricos.

Introdução

Silício amorfo e cristalino possuem significativo interesse científico e tecnológico para aplicações em células fotovoltaicas e equipamentos eletrônicos com grandes áreas. O silício nanocristalino (nc-Si) pode vir a ser uma alternativa interessante ao silício amorfo (a-Si), graças a melhores propriedades ópticas, eletrônicas e de transporte e a sua maior estabilidade (Robertson 2002).

Neste trabalho, faz-se uso de simulações computacionais baseadas na aproximação por rede de dipolos (Yoshida, Yamagushi et al. 1971; Martin, Saja et al. 1990; Muniz 2003), para obter, teoricamente, as propriedades de filmes de silício nanocristalino de forma a prever propriedades úteis para futura confecção de células fotovoltaicas.

1 Aplicação da Aproximação por Rede de Dipolos a Semicondutores.

Para que uma nanopartícula composta por um semicondutor possa funcionar como um dipolo, os portadores de carga existentes em qualquer lugar da partícula devem alcançar sua superfície, isto é, as dimensões da partícula devem ser menores que o dobro do livre caminho médio dos portadores de carga.

Foram feitos cálculos utilizando a aproximação por rede de dipolos bem como, com o uso das equações de Maxwell Garnet como apresentadas por Hunderi e Granqvist (1978). Nestes cálculos foram considerados filmes compostos por esferóides oblatos de silício intrínseco e silício tipo "p", com eixos menores de 10 nm, sendo o eixo maior paralelo ao campo elétrico da onda incidente e envoltos por ar.

Se o filme possuir esferóides com dimensões próximas entre si (até 1% de variação no comprimento do eixo maior), a aproximação por rede de dipolos permite prever que ao aumentar a concentração de esferóides ou a razão (R) entre o comprimento do eixo maior e o do eixo menor dos mesmos, é possível "mover" o pico de absorção no visível do filme composto por nanopartículas de silício intrínseco para comprimentos de onda mais elevados. Estas mesmas variações em R e na concentração de esferóides, provocam um aumento na absorção de luz no infravermelho de partículas de silício tipo "p".

Cálculos feitos com o modelo de Maxwell-Garnett para filmes de silício compostos por esferóides oblatos idênticos entre si (sem distribuição de tamanho) também permitem deduzir a existência deste deslocamento no pico de absorção.

Comparações anteriores da teoria de aproximação por rede de dipolos com a teoria de Maxwell-Garnett como utilizada por Normann e colaboradores (1977) e, destas com resultados experimentais, permitiram determinar que as duas teorias são equivalentes mas, para reproduzir os valores experimentais é necessário substituir valores de R maiores que os observados por Normann e colaboradores (1977). Mesmo que esta limitação se mantenha, os resultados obtidos para o silício ainda serão válidos, no entanto poderão ser obtidos experimentalmente com mais facilidade que o previsto.

Conclusões

Os resultados apresentados até agora indicam que há um fenômeno eletromagnético associado a filmes compostos por nanopartículas de silício. Se o formato e concentração de nanopartículas de silício que compõem um filme forem alterados, é possível modificar a frequência em que o filme absorve luz, sendo provável o uso deste fenômeno para aumentar a faixa de frequências de trabalho de dispositivos fotovoltaicos.

THEORETICAL STUDY OF THE REACTIONS $\text{NF}_3 + \text{F} = \text{NF}_2 + \text{F}_2$

Simone S. Ramalho¹ (PG), Patrícia R. P. Barreto^{1,2} (PQ), Alessandra F. A. Vilela¹ (PQ) and, Ricardo Gargano¹ (PQ)

e-mail: simone@fis.unb.br

¹Instituto de Física, Universidade Brasília, CP04455, Brasília, DF, CEP 70919-970, Brazil

²Laboratório Associado de Plasma – LAP, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE/MCT, CP515,

São José dos Campos, SP, CEP 12247-970, Brazil

KEY WORDS: nitrogen trifluoride, Transition State Theory, rate constant.

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 correction, and the minimum energy path (MEP) calculated with our own code^{1,2,3} for this gas-phase reactions, over the temperature range of 200 – 4000 K. The information about equilibrium geometries, frequencies, and the potential energy for reactants, saddle point and products are obtained from accurate electronic structure calculation performed by the GAUSSIAN98 at second-order Møller-Plesset (MP2) calculation with the 6-31G(d), 6-31+G(d) and 6-311++G(d,p) basis sets. The *ab initio* heat of reaction is compared with the one calculated using the heat of formation^{4,5} for the reactants and products ($\Delta H = 23.82 \text{ kcal mol}^{-1}$) and the error are 2.33, 0.53 and 1.69 kcal mol^{-1} for the 6-31G(d), 6-31+G(d) and 6-311++G(d,p) basis set, respectively. The saddle point is shown in figure 1.

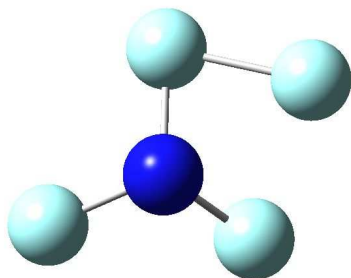


Figure 1: saddle point geometry

Reference

1. P. R. P. Barreto, A.F.A. Vilela, R.Gargano, *J. Mol. Struct. - Theochem*, 639, 167, 2003.
2. P. R. P. Barreto, A. F. A. Vilela, R. Gargano, *Int. J. Quantum Chem.* 103, 685, 2005.
3. S. S. Ramalho, A. F. A. Vilela, P. R. P. Barreto and R. Gargano, *Chem. Phys. Letts*, 2005 (accepted).
4. M. W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, monograph 9, 1998.
5. E. Storm, B. J. Muller, *J. Phys. Chem.*, 81, 318, 1977.

(CENAPAD, CNPq, FINATEC)

Fernando Cesário Rangel¹ (PG), Kleber C. Mundim¹ (PQ), Myriam M.S. de Giambiagi² * (PQ) (rio@cbpf.br)

¹Instituto de Química, UnB, Caixa Postal 04478, Brasília, DF, 70904-970, Brasil

² Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, R. Xavier Sigaud 150, CEP 22290-180

Palavras-chaves: ligações di-hidrogênio, pontes de hidrogênio, índices para ligações multi-centradas

Nos últimos dez anos, um novo tipo de ligações envolvendo hidrogênio vem sendo estudado, as ligações di-hidrogênio X–H...H'–M [1]. Nas pontes hidrogênio usuais X–H...Y, a frequência correspondente à ligação X–H está deslocada em direção ao vermelho (*red shift*), sendo a distância X–H maior que a do monômero. Já em muitas das ligações di-hidrogênio, a frequência correspondente à ligação H'–M está deslocada em direção ao azul (*blue shift*) [2], enquanto é controverso se a distância H'–M pode ser menor que a do monômero; efeitos deste tipo têm sido atribuídos à deficiência do conjunto de base utilizado no cálculo [3]. Discordamos dessa afirmação.

Neste trabalho, consideramos as ligações di-hidrogênio como duas pontes de hidrogênio, XHM e XH'M. Calculamos os índices para ligações multi-centradas I_{ABC} [4], que mostraram ser de muita utilidade no caso das pontes de hidrogênio [5]. Temos desenvolvido um programa para o cálculo *ab initio* dos índices. A base 6-31G* tem mostrado ser adequada; compararemos os resultados para bases mais estendidas. Temos obtido sempre valores negativos para I_{ABC} em pontes de hidrogênio, o que é levantado como uma objeção por alguns autores [6]. Mostramos, porém, que este sinal relaciona-se com o alongamento mencionado na distância X–H, que os nossos resultados confirmam. A ligação XHM se comporta como uma ponte de hidrogênio usual. A ligação XH'M, no entanto, apresenta propriedades diferentes, com um índice positivo; demonstramos a relação direta entre este sinal e o alongamento da distância H'–M. Os índices obtidos são de ordem de grandeza semelhante àqueles das ligações XHY. Os índices indicam também que as ligações de três centros XHH' e HH'M devem ser levadas em conta. Estudamos a relação entre os índices e as energias das ligações di-hidrogênio. As ligações di-hidrogênio podem ser consideradas como superposição de duas pontes de hidrogênio, sendo uma como as usuais e a outra atípica. (Capes)

[1] K.N. Robertson, O. Knop, T.S. Cameron, *Can. J. Chem.* **81**, 7272 (2003).

[2] I. Alkorta, J. Elguero, O. Mó, M. Yáñez, J.E. Del Bene, *J. Phys. Chem.* **A106**, 9325 (2002).

[3] M. Domagala, S.J. Grabowski, *J. Phys. Chem.* **A109**, 5683 (2005).

[4] M. Giambiagi, M.S. de Giambiagi, K.C. Mundim, *Struct. Chem.* **1**, 423 (1990).

[5] M.S. de Giambiagi, M. de Oliveira Neto, A.V. Finageiv Nader, *J. Math. Chem.*, a publicar.

[6] A.B. Sannigrahi, T. Kar, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 518 (1999).

Ana Carolina Roma (PG)*, Ricardo L. Longo (PQ), Mônica F. Belian (PG), Severino A. Júnior (PQ)

*acroma_ufpe@hotmail.com

Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza,

Universidade Federal de Pernambuco

Palavras-Chaves: Luminescência, Lantanídeo, Contra-íon.

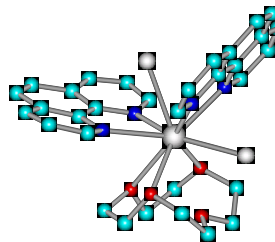
As propriedades luminescentes de complexos com íons lantanídeos têm importantes aplicações tecnológicas. Estas propriedades dependem da natureza do íon lantanídeo e, principalmente, do seu ambiente químico (ligantes).

Complexos de Eu(III) com os ligantes 12-éter-coroa-4 e *o*-fenantrolina foram sintetizados e suas propriedades espectroscópicas determinadas. Os espectros de emissão se mostraram sensíveis à natureza de contra-íon utilizado, a saber, F^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , NO_3^- e SCN^- . Logo, estes complexos são potenciais candidatos a sensores de ânions em águas e meios biológicos.

Com o objetivo de compreender e, possivelmente, prever os efeitos do contra-íon sobre as propriedades espectroscópicas destes complexos, realizamos cálculos com métodos de química quântica para a determinação das diversas estruturas moleculares possíveis e de suas propriedades espectroscópicas.

As estruturas moleculares dos complexos $[Eu L_1 L_2 L_3 (L)_{1 \text{ ou } 2}]^{2+ \text{ ou } +}$, onde $L_1 = 12\text{-éter-coroa-4}$, L_2 e $L_3 = o\text{-fenantrolina}$ e $L = F^-, Cl^-, Br^-, ClO_4^-, NO_3^-$ e SCN^- foram determinadas com os métodos *ab initio* RHF/STO-3G/ECP(4f) e SMLC/AM1 implementados nos programas Gaussian98 e MOPAC93. Nos cálculos *ab initio* o íon Eu(III) foi tratado com potencial efetivo de caroço (ECP) com os elétrons 4f inclusos no caroço. Várias estruturas iniciais foram testadas, em que se variou o número e posições dos contra-íons, bem como seus modos de coordenação (mono ou bidentado). A utilização da base STO-3G foi validada pela comparação com resultados utilizando bases maiores, tais como, 3-21G e 6-31G. Os cálculos dos estados excitados dos ligantes nestes complexos foram realizados com o método INDO/S-CIS implementado no programa ZINDO. O espaço configuracional utilizado tem dimensão de 80 configurações.

As estruturas destes complexos e análogos obtidas com os métodos RHF e SMLC/AM1 apresentam boa concordância com estruturas cristalográficas disponíveis na literatura. Nota-se que a conformação do 12-éter-coroa-4 é ligeiramente assimétrica quando calculada com o método RHF e comparável com os dados cristalográficos. Verificou-se ainda que os contra-íons F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- e SCN^- se coordena(m) ao Eu(III), preferencialmente entre os ligantes *o*-fenantrolina e 12-éter-coroa-4 comparada com a coordenação entre os dois ligantes *o*-fenantrolina. Além disso, o modo de coordenação bidentado do NO_3^- é mais estável que o monodentado para o complexo $[Eu L_1 L_2 (L)_1]^{2+}$. Estes resultados são então compatíveis com as observações experimentais da influência do contra-íon sobre o espectro de emissão, onde na realidade, o contra-íon perde este papel e torna-se um ligante.



Evidências experimentais sugerem ainda que pode ocorrer a coordenação de dois ânions (contra-íons), principalmente para o NO_3^- . Os cálculos realizados com a coordenação de dois contra-íons indicam a possibilidade estrutural desta coordenação, apesar da significativa distorção estrutural. No caso da coordenação de dois íons NO_3^- , além desta distorção estrutural, ocorre ainda um distanciamento do ligante *o*-fenantrolina, levando a uma possível dissociação deste ligante da esfera de coordenação. Interpretamos que este resultado é compatível com os dados experimentais, pois se observa a maior alteração do espectro de emissão quando o contra-íon é nitrato. Quanto aos estados excitados localizados nos ligantes, observou-se que o estado tripleto de menor energia variou de 20.700 cm^{-1} , no complexo sem contra-íon coordenado, para 21.800 cm^{-1} quando o F^- se coordena e para 22.350 cm^{-1} quando Cl^- e Br^- se coordenam. Estas variações podem ter efeitos significativos nas intensidades de emissão, principalmente devido à retro-transferência de energia do Eu(III) para os ligantes. Estes resultados estão em concordância qualitativa com as observações experimentais, onde as intensidades de emissão do complexo com o contra-íon ClO_4^- são bem menores que com o contra-íon F^- e com os contra-íons Cl^- e Br^- . Estes resultados encorajadores nos levaram a ampliar a análise dos estados excitados para os outros contra-íons, bem como iniciar a determinação das taxas de transferência de energia intra-complexo.

(Agradecimentos: CNPq, CAPES, RENAMI, PADCT, IMMC, FINEP)

Cálculos de efeitos dinâmicos de $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{3-}$ em rede de NaCl comparados com resultados experimentais de EPR

Ney V. Vugman (PQ)²; Marcos C. Esteves(PG)¹; Alexandre A. Leitão(PQ)³; Carlos E. Bielchowsky(PQ)²
biel@iq.ufrj.br

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

2 -Departamento de Física dos sólidos, Instituto de Física – Universidade Federal do Rio de Janeiro

3 -Instituto de Química – Universidade Federal de Juiz de Fora

Palavras-Chaves: dependência do tensor g com a temperatura; cálculos DFT de aglomerados embebidos

Complexos de metais de transição com ligantes cianetos são, em sua maioria, diamagnéticos. Estas substâncias podem ser investigadas diretamente por espectroscopia de EPR quando diluídos em redes de halogenetos alcalinos e submetidos a raios gama, raios X ou impacto de elétrons.

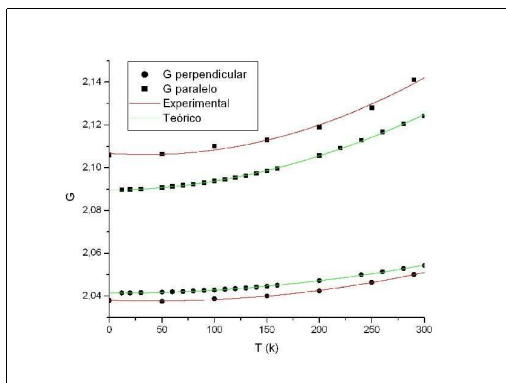
Efeitos dinâmicos destes complexos, revelados pelo tensor g e através da relaxação de spin-rede, foram recentemente atribuídos por Vugman e Rothier (VR) à presença de modos vibracionais anarmônicos de baixa frequência. Neste modelo, os componentes principais do tensor g são determinados através de teoria de perturbação de primeira ordem, utilizando um modelo de campo ligante.

A proposta de VR baseia-se no fato de que as distâncias intra-moleculares são afetadas por vibrações anarmônicas localizadas, cujas frequências, são duas ou três ordens maior do que as frequências de Larmor da banda X. Deste modo, a espectroscopia de EPR é induzida a “observar” os átomos através de suas posições médias, resultando numa “dependência” com a temperatura dos níveis de energia molecular e, conseqüentemente, dependência com a temperatura do tensor g .

Objetivando testar estas idéias, nós calculamos o tensor g para diferentes geometrias no complexo de coordenação $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{3-}$ em rede de NaCl através de cálculos de aglomerado embebido. Os cálculos foram realizados com o método DFT, iniciado com um estudo sistemático para a escolha do funcional. Nestes cálculos, utilizamos um aglomerado de $[\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]^{5-}$ envolvido por 18 pseudopotenciais de caroço, representando os K^+ primeiros vizinhos ao complexo, e por 1306 cargas pontuais representando as interações à longa distância, cujo modelo para simular a rede iônica é análogo àquele que utilizamos na referência 4.

Os cálculos DFT do tensor g foram correlacionados com os resultados experimentais, como função da temperatura, através dos cálculos do tensor g como função da distância intramolecular (Ni-CN) e utilizando o modelo proposto por VR. Neste caso, consideramos a presença de dois modos de vibração previamente medidos através da relaxação spin-rede: Um modo A1g com frequência 69 cm^{-1} e energia de dissociação 810 cm^{-1} e um modo B1g com frequência 194 cm^{-1} e energia de dissociação de 725 cm^{-1} .

Os resultados estão demonstrados na figura abaixo :



O bom acordo entre teoria e experimento indica a validade das idéias utilizadas no modelo VR e das simulações de estrutura eletrônica empregadas nos cálculos. Em particular, é importante observar que nenhuma constante multiplicativa foi utilizada: os valores de Δg saíram de forma direta dos cálculos realizados.

Este trabalho foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico, CNPq, através de uma bolsa fornecida aos pesquisadores (NVV e CEB) e uma bolsa de doutorado (MCE).

REFERÊNCIAS:

1. Vugman N.V.; Jain V.K.; Rev. Roum. Physique **1988**, 33, 981.
2. Vugman N. V.; Amaral Jr. M. R., Phys. Rev. **1990**, B42, 9837.
3. Coelho Neto J. A.; Vugman N. V.; J. Mag. Res. **2001**, B150, 105.
4. Leitão A. A.; Neto J.A.; Pinhal N.M.; Bielschowsky C. E.; Vugman N.V.. J. Phys. Chem. **2001**, A105, 614.

EFFECTS OF WAVE FUNCTION MODIFICATIONS ON CALCULATED CARBON-CARBON TRIPLE BOND LENGTHS

Mozart N. Ramos,^{1,*} (PQ), Kelson C. Lopes²(PG), Alessandra M. Tavares²(PG), Elizete Ventura²(PQ), Silmar A. do Monte²(PQ), Regiane C.M.U. Araújo²(PQ).
mozartnr@educacao.pe.gov.br

¹Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50739-901, Recife (PE)

²Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58036-300, João Pessoa (PB)

*Corresponding author: mozartnr@educacao.pe.gov.br

Palavras-Chaves: *ab initio*, *chemometric techniques*, *carbon-carbon bond lengths*

Two-level factorial design (DF) and principal component (PC) models are used to determine the effects of wave function modifications on calculated carbon-carbon triple bond lengths for the HC≡CH, HC≡CF, HC≡CCH₃, CH₃C≡CCH₃ and HC≡CCCH molecules. Our results have shown that valence, diffuse and polarization main effects are significant to the three levels of calculation here employed: Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset 2 (MP2) and DFT (Density Functional Theory) with B3LYP exchange-correlation functional. The valence-polarization interaction effect is also significant to the HF and MP2 levels of calculation. When valence and polarization functions are introduced in the basis set the calculated C≡C bond length values decrease, in contrast with what occurs when diffuse functions are introduced, as can be seen in Table 1.

Table 1. Main and interaction effects for the C≡C bond lengths, in Å. ^a

Level of Calculation	Effect	CH ₃ C≡CH	CH ₃ C≡CCH ₃	HC≡CH	HC≡CCCH	HC≡CF	Average	Standard Error
HF	Val	-0.0056	-0.0052	-0.0062	-0.0054	-0.0067	-0.0058	0.0006
	Dif	+0.0019	+0.0017	+0.0018	+0.0012	+0.0012	+0.0016	0.0003
	Pol	-0.0061	-0.0059	-0.0061	-0.0062	-0.0036	-0.0056	0.0011
	Val-Pol	+0.0015	+0.0014	+0.0016	+0.0017	+0.0020	+0.0016	0.0002
MP2	Val	-0.0063	-0.0060	-0.0070	-0.0057	-0.0076	-0.0065	0.0008
	Dif	+0.0018	+0.0017	+0.0018	+0.0015	+0.0011	+0.0016	0.0003
	Pol	-0.0102	-0.0095	-0.0109	-0.0088	-0.0092	-0.0097	0.0008
	Val-Pol	+0.0030	+0.0032	+0.0029	+0.0033	+0.0032	+0.0031	0.0002
B3LYP	Val	-0.0076	-0.0072	-0.0084	-0.0071	-0.0086	-0.0078	0.0007
	Dif	+0.0019	+0.0018	+0.0019	+0.0013	+0.0011	+0.0016	0.0004
	Pol	-0.0049	-0.0047	-0.0051	-0.0045	-0.0031	-0.0045	0.0008
	Val-Pol	-	-	-	-	-	-	-

^a Effects with absolute values of 0.0010Å or less are not included in this Table.

These latter increase by +0.0016 Å the C≡C bond length values for all three levels of calculation. The change from HF to B3LYP and from B3LYP to MP2 produces an average increase of +0.0195 Å and +0.0169 Å, respectively, on the calculated C≡C bond length values. For each level of calculation it was possible to establish an algebraic model to explain how calculated C≡C bond length values depend on characteristics of the molecular orbital wave functions. These algebraic models (one for each level of calculation) were successful in reproducing calculated C≡C bond lengths for the HC≡CCN and HC≡CCl molecules, which were not included in our training set. Our DF and PC models led to the selection of the B3LYP/6-31G** and B3LYP/6-311++G wave functions in order to better reproduce experimental C≡C bond lengths for all the seven molecules here studied (training and validation molecules). Their predicted values are found to deviate only 0.004 Å from the experimental ones.

CNPq, CAPES

Alexandre B. Rocha (PQ)

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CT Bloco A, Rio de Janeiro, 21949-900, RJ.

e-mail: rocha@iq.ufrj.br.

Palavras-Chaves: Acoplamento vibrônico, transições proibidas, metais de transição.

As transições d-d em compostos de metais de transição, que possuem centro de inversão, são exemplos de livro-texto de sistemas nos quais transições formalmente proibidas por simetria, na aproximação de dipolo, se tornam permitidas por meio de acoplamento vibrônico. As transições d-d em sistemas octaédricos são do tipo $t_{2g} \rightarrow e_g$ ou mais precisamente $A_{1g} \rightarrow T_{1g}$ e $A_{1g} \rightarrow T_{2g}$. Uma simples análise do elemento de matriz de dipolo de transição revela que os modos normais de vibração T_{1u} e T_{2u} podem quebrar a regra de seleção, que é obtida sem a consideração da dinâmica de núcleos.

No presente trabalho aplicamos uma metodologia que desenvolvemos e que leva em conta o papel da dinâmica dos núcleos na intensidade da transição, descrita por meio da força do oscilador ótico. Resumidamente, o método consiste em somar sobre todos os níveis vibracionais do estado excitado, expandir o quadrado do momento de transição em série de potências ao longo das coordenadas normais de vibração do estado fundamental e tomar as funções de onda vibracionais do estado fundamental na aproximação harmônica. Esta metodologia é particularmente adequada para tratar transições como as descritas acima e é uma alternativa à abordagem tradicional devida a Herzberg e Teller e que, em muitos casos, se tem revelado mais acurada que esta última, como se pode verificar na literatura recente.

Trataremos aqui dos sistemas $M(\text{CO})_6$, em que $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$. Estes sistemas são prototípicos, posto que podem ser facilmente obtidos na fase gasosa e tem seus espectros na região de valência já bem estudados, além de serem octaedros perfeitos e não aproximações locais de octaedros.

Com base em dados experimentais de diversos compostos, espera-se que as chamadas transições de campo ligante d-d ocorram com uma intensidade cerca de 10^{-3} vezes menor que as transições permitidas. Nossos resultados até o momento estão totalmente consistentes com esta expectativa. A verificação experimental direta é mais difícil uma vez que as transições d-d nestes casos não estão isoladas, ficando em geral encobertas pelas transições mais intensas.

Os momentos de transição foram calculados no nível CASSCF(10,10) na base 6-31G* para carbono e oxigênio e SBKJC para os metais de transição. O espaço ativo foi formado com os orbitais $(2,3)t_{2g}$ e $(5,6)e_g$. Os modos normais de vibração e frequências vibracionais foram calculados no nível DFT/B3LYP, com a mesma base.

CARACTERIZAÇÃO TEÓRICA DA MOLÉCULA DE BIS-BP

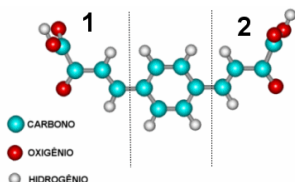
Ricardo Mercadante^{1*} (PQ), Lucilaine de Assumpção¹ (IC), Mycon Neves dos Reis¹ (PQ)

Centro de Engenharias e Ciências Exatas – Toledo da Universidade Estadual do Oeste do Paraná

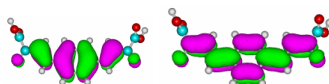
Palavras-Chaves: *BIS-BP, análise conformacional, PM3*

Os metais pesados processados são constante fonte de poluição do meio ambiente, apresentando alta toxicidade para animais e plantas, sobretudo para o ser humano, devido este se encontrar no topo da cadeia alimentar e não possuir mecanismos internos que sejam eficientes na eliminação destes metais. Com o intuito de reduzir a quantidade destes metais em efluentes ou mesmo em aquíferos já contaminados, muitos compostos com propriedades quelantes têm sido constantemente estudados. Entre estes compostos está o ácido benzilidenopirúvico (Bis-BP) que apresenta uma estrutura com possível aplicabilidade em complexação de íons de metais pesados. Alguns trabalhos experimentais^{1,2} tem sido realizado com o Bis-BP, e seus derivados, como agente quelante de diversos metais pesados. No intuito de fornecer subsídio teórico para estes experimentos, está sendo realizado um estudo de análise conformacional com metodologias quânticas, visando fornecer informações sobre as estruturas, as propriedades eletrônicas e o mecanismo de quelação da molécula de Bis-BP e de alguns de seus derivados. Neste trabalho, foi construída a molécula de Bis-BP no pacote computacional Hyperchem e em seguida foi realizada sua pré-otimização, inicialmente por métodos de mecânica molecular e posteriormente pelo método semi-empírico PM3. Para encontrar a estrutura geométrica de mínimo energético absoluto, processou-se a análise conformacional aleatória seguida da análise conformacional sistemática.

A figura a seguir ilustra a molécula de Bis-BP onde estão destacadas as regiões em que foram realizadas as análises conformacionais.



A análise conformacional aleatória foi realizada utilizando-se o método PM3 do pacote Chem2Pac, tendo sido analisados os ângulos diedrais mais relevantes nas regiões (1) e (2). Neste processo manteve-se a estrutura rígida, variando apenas os ângulos diedrais dos átomos escolhidos em cada extremidade. A análise conformacional aleatória foi muito eficiente na localização das geometrias de mínimos energéticos, apesar do alto grau de liberdade da molécula. Já na análise conformacional sistemática, realizada em seguida, foi permitido, a cada passo, fazer a otimização total da estrutura. Apesar deste rigor maior, não se encontrou geometrias com mínimos energéticos mais baixos do que aqueles encontrados na sistemática anterior. Para a estrutura de menor energia calcularam-se as distribuições de carga, as ordens de ligação, os parâmetros geométricos e os orbitais moleculares de fronteira da estrutura otimizada. Na análise dos orbitais de fronteira observou-se não haver contribuição dos oxigênios das extremidades das cadeias normais, seja para o HOMO ou para o LUMO. A próxima ilustração mostra os orbitais de fronteira para a molécula Bis-BP.



Os resultados obtidos até o presente estágio do trabalho mostram concordância com os valores geométricos esperados e a estrutura encontrada é condizente com os resultados experimentais com relação aos quelantes dos metais formados.

¹BARICCATTI, R. A. ; ROSA, M. F. ; OLIVEIRA, J. D. S. . *Fotoquímica e Fotofísica do ácido 1,4-bis(3-carbóxi-3-oxo-prop-1-enil)benzeno*. Eclética Química, São Paulo/SP, v. 29, n. 2, p. 15-18, 2004.

²OLIVEIRA, L. C. S. ; RASERA, D. E. ; OLIVEIRA, J. D. S. ; MELIOS, C. B. ; IONASHIRO, M. . *Thermal behavior studies of solid state compounds of 4-methoxybenzylidenepyruvate with some transition metals in platinum or alumina crucibles*. Anais Assoc Bras Quím, Brasil, v. 47, n. 1, p. 75-80, 1998.

Ricardo Mercadante^{1*} (PQ), Lucilaine de Assumpção¹ (IC), Mycon Neves dos Reis¹ (PQ)

Centro de Engenharias e Ciências Exatas – Toledo da Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Palavras-Chaves: *Isômeros, análise conformacional, MOPAC*

A molécula (S)-4-metil-5-fenil-1,3,4-oxadiazinan-2-ona (SMFO) foi recentemente sintetizada como composto de partida para a síntese de compostos N-acilados com o uso de ácidos carboxílicos. Este trabalho visa então fazer o estudo conformacional desta molécula visando encontrar sua estrutura menos energética e algumas de suas propriedades eletrônicas. A SMFO apresenta um carbono quiral e dois nitrogênios como heteroátomo, conforme visto na figura 1. Considerando apenas os átomos que podem gerar isômeros ópticos, temos 2³ possíveis isômeros, que são: RSS, RRS, RSR, RRR, SSS, SSR, SRS e SRR. Onde a primeira letra se refere ao átomo de carbono e as outras duas aos nitrogênios seguindo no sentido anti-horário. Todas estas estruturas isoméricas foram construídas e posteriormente otimizadas pela metodologia semi-empírica PM3, onde foi determinado que o isômero RSS é o mais estável, apresentando o menor calor de formação, -32,54 Kcal/mol.

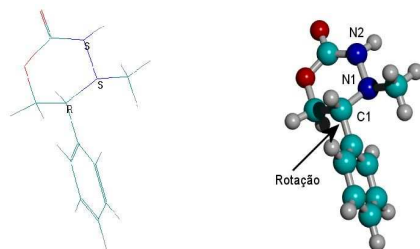


Figura 1 – Estrutura da molécula SMFO e os átomos quirais.

Após a determinação do isômero mais estável, ficou determinado o formato da cadeia do heterociclo. Em seguida foi realizada uma rotação de 360° do anel benzênico em relação ao heterociclo, realizada de 5 em 5°, com otimização total da molécula a cada rotação utilizando o método PM3. A figura 2 ilustra a variação do calor de formação em função da variação do ângulo diedral.

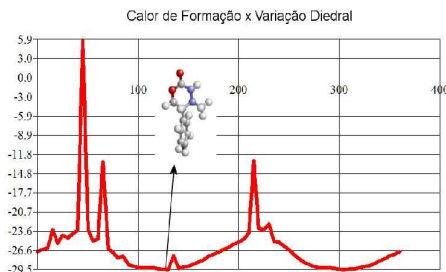


Figura 2 – Gráfico da análise conformacional do SMFO.

Determinada a estrutura de menor energia, a molécula foi então otimizada pela metodologia HF/6-31G, com a qual se calculou diversas propriedades da molécula, como o momento dipolar, a distribuição de cargas, o GAP, entre outras. Observou-se que o LUMO está concentrado sobre o núcleo benzênico enquanto o HOMO está distribuído sobre o heterociclo e a metila a ele ligado. Também foi simulado os espectros de HRMN, CRMN e IR.

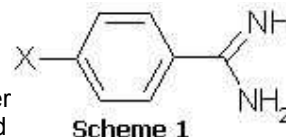
Márcia B. Procópio¹(PG), Amary Cesar²(PQ) *barsott@ufmg.br

^{1,2}Departamento de Química – Instituto de Ciências Exatas - Universidade Federal de Minas Gerais

Key-words: one and two-photon absorption, π -conjugated system, benzamidine derivatives.

Two-Photon Absorption (TPA) properties of materials have important technological applications such as lasing up conversion, circumventing optical power limiting and, in biology, as a promising tool for applications in photodynamic therapy^{1,2}. Current researches indicate that TPA activities of unsaturated organic compounds are related to their conjugated length, strengths for pushing and pulling electrons and the symmetry aspects posed by the electron-donor and acceptor groups attached to the π -center and also the effective molecular dimensionality².

The scheme 1 show the studied structure of the benzamide molecules, X= H, CHCH₂, OCH₃, C(NH₂)NH, CHCHPhC(NH₂)NH and NH-N=NPhC(NH₂)NH. These molecules contain amidines groups [C(NH₂)NH] that are stronger organic base and are found in some drugs. The calculations were performed at DFT/B3LYP/6-31G** for the geometry optimizations and one and two photons absorption properties using DALTON quantum chemistry program⁴. for the biggest molecules PM3 semi-empiric geometries have been used.



These chromophores of Ph(π)-D and D-Ph(π)-D types with a one and two donor (D) groups attached to a common phenyl (Ph). It was evaluated the influence on the molecular OPA and TPA on the increasing of the π -conjugating and substitutions at *para* position, Tab.1. The largest values of TPA (δ_{tpa}) are observed for the *p*-bisamidine-stilbene molecules that has the longest with π -conjugated structure in a D-Ph(π)- π -Ph(π)-D arrangement. The increase is about 500 times as compared benzamidine, a Ph(π)-D system, reference compound. Calculations have also been done for the N-protonated amidines and bisamidines that show larger values for their δ_{opa} and δ_{tpa} as compared to the parent neutral molecules.

X	λ_{opa} (nm)	δ_{opa} (u.a.)	λ_{tpa} (nm)	δ_{tpa} (10 ⁴ a.u.)
H	182	0.39	364	0.4
CHCH ₂	187	0.31	406	13.0
OCH ₃	184	0.33	448	1.7
C(NH ₂) ₂	181	0.39	510	1.9
CHCH-Y	333	1.10	534	141.0
NH-N=N-Y	326	0.61	522	123.0

Table 1- OPA and TPA of benzamidines derivatives (X-Y), Y= PhC(NH₂)NH.

¹ C.-K. Wang *et. al.*, *J. Chem. Phys.* 114, 9813, (2001).

² Y.-H. Sun *et. al.*, *Chem. Phys. Let.*, 394, 176 (2004).

³ A. Kraft *et. al.*, *Tetrahedron* 58, 3499 (2002).

⁴ T. Helgaker, *et. al.*, An electronic structure program, Release 2.0, 2001.

Beatriz A.Ferreira^{1,2*} (PQ), Herick C. Ferreira^{1,2} (IC), Wagner B. de Almeida² (PQ)

beatriz.prof@newtonpaiva.br ; beatriz@netuno.qui.ufmg.br

¹Farmácia, FACIBIS, Centro Universitário Newton Paiva, Belo Horizonte, MG, 30460-000.

²LQC-MM, Departamento de Química, ICEx, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901

Palavras-Chaves: *aciclovir, piroxicam, complexos de inclusão.*

O aciclovir – ACV, é um antiviral muito eficaz no tratamento das infecções virais herpéticas (Figura 1a). O piroxicam – PRX, é um antiinflamatório não esteróide, com terapêutica comprovada no tratamento da artrite reumatóide, artrose, gota aguda, dores pós-traumáticas e pós-operatórias (Figura 1b). Já a β -ciclodextrina (β -CD) é um oligossacarídeo cíclico (7 unidades de glicose unidas por ligações $\alpha(1\rightarrow4)$), possuindo caráter hidrofóbico no interior da cavidade e hidrofílico na parte externa, propiciando a formação de complexos de inclusão e dissolução em solução aquosa de substratos hidrofóbicos. As características físico-químicas desses fármacos são modificadas após a complexação em β -CD, ocorrendo melhora na solubilidade em água e/ou fluidos corporais, aumento na sua biodisponibilidade e redução de seus efeitos adversos. Essas características possibilitaram o desenvolvimento de formulações que estão atualmente disponíveis no mercado.

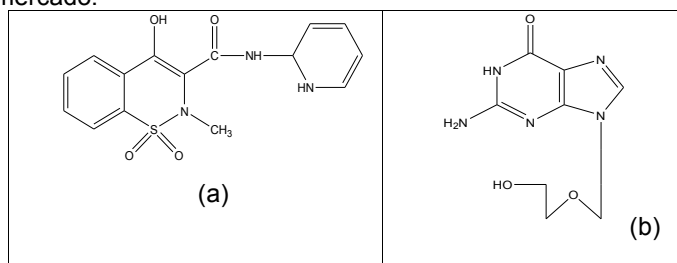


Figura 1. Estruturas do piroxicam (a) e do ACV (b).

Este trabalho tem como objetivo a aplicação de metodologias teóricas na elucidação dos processos de inclusão do piroxicam e do aciclovir em β -CD no nível molecular, pois experimentalmente esse processo ainda é alvo de controvérsia. Pretende-se estabelecer o processo de formação desses complexos, fornecendo uma metodologia que possibilitará a modelagem de complexos com outros fármacos, mais potentes e de liberação controlada.

As geometrias do PRX, do ACV, da β -CD e seus respectivos complexos foram otimizadas via Mecânica e Dinâmica Molecular (MDM, campo de força MMX implementado no programa PCModel no vácuo, a 298 K, durante um tempo $t = 10000$ ps e $\Delta t = 1$ fs), obtendo-se assim estruturas iniciais para os cálculos de Mecânica Quântica (MQ). Em seguida, suas geometrias finais com menores valores de energia obtidas da MDM foram otimizadas e os cálculos de frequência realizados no nível MQ/semi-empírico (método PM3 implementado no programa Gaussian 98), à 298 K e 1 atm, como mostra a tabela abaixo::

Tabela. Variação da entalpia (ΔH) e da energia livre (ΔG) da reação de complexação do PRX e do ACV em β -CD a 298 K e 1 atm (fase gasosa) no nível MQ/semiempírico.

sistema/propriedade / Kcal	β -CD + PRX \rightarrow β -CD...PRX	β -CD + ACV \rightarrow β -CD...ACV
ΔH	-9,23	1,11
ΔG	12,92	16,74

Todos os sistemas apresentados foram pré otimizadas via cálculos MDM e otimizadas no nível MQ/semi-empírico/PM3, apresentando boa concordância nos seus resultados de energia, sendo ainda caracterizadas como mínimos verdadeiros na superfície de energia potencial através do cálculo de frequências harmônicas. Analisando a tabela, pode-se observar que os valores de ΔG para o processo de inclusão de ambos fármacos são positivos. Uma explicação para esse fato é que o efeito do solvente não foi contemplado nos cálculos realizados até o momento. Considerando-se que ambos complexos foram detectados experimentalmente em solução aquosa, isso corrobora a indicação de que a inclusão do solvente (água) no sistema deverá provocar sua estabilização, visto que as ligações de hidrogênio são de fundamental importância na estabilização de compostos de inclusão em β -CDs.

(FUNADESP, FAPEMIG)

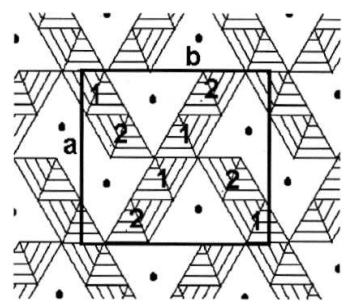
A new semi-empirical approach to predict charge distribution in a mixed valence Mn oxoborate.

Maria Matos (PQ) * and Renato B. Oliveira (PG) mmatos@fis.puc-rio.br

Departamento de Física, PUC-Rio, CP38071, Rio de Janeiro, RJ, CEP 22453-970, Brasil.

Mn₂OBO₃, theoretical calculation, warwickite.

The homo-metallic warwickite, Mn₂OBO₃, has been the subject of experimental research for a few decades because the material exhibits a number of interesting properties: 1) the crystal structure is formed by almost independent 1D sub-units; 2) the material adopts charge localization in a large temperature range and 3) it presents interesting magnetic behavior, probably associated to orbital order. Mn₂OBO₃ is a mixed valence oxide with Mn²⁺ and Mn³⁺ occupying definite crystal sites in a MnO₆ coordination. Empirical estimates of oxidation states associate Mn³⁺ to site 1 (see Fig.1), whose O-octahedron presents a stretching of two opposite Mn-O bonds. This favours stabilization of e_g singly occupied levels, suggesting the presence of Jahn-Teller (JT) distortion in the compound. The material is an insulator and crystallizes in a flat monoclinic phase which could be seen as a distortion of the most common orthorhombic structure of the warwickites, probably caused by the JT effect in Mn³⁺.



In the present work, a theoretical investigation is made on the electronic structure of Mn₂OBO₃, which includes analysing different sub-units, the 1D ribbons and the full 3D crystalline structure. The extended Hückel approach is used in the study, with parameters taken from standard tables. A new procedure is considered in the calculation of atomic charge distribution. It consists in occupying band levels according to the experimentally predicted high spin states of the divalent (S=5/2) and trivalent (S=2) Mn ions, namely, the high spin configuration (HSC) filling scheme. The procedure has been used in a former study of another oxoborate, the homometallic Fe ludwigite, with excellent results. Comparison is made with the *aufbau* method of level filling, used in the standard applications of the theoretical method.

Fig.1: view along the short monoclinic axis. B: dots.

Empirical estimates based on bond valence sums predict, for the Mn ions, charge +2.95 and +1.74, respectively for sites 1 and 2, consistent with oxidation states +3 and +2. Extended Hückel calculated Mulliken charges, by using the *aufbau* principle, turn out to be +2.33 and -0.07 for sites 1 and 2, respectively, far from the empirical estimates. In the 1D crystal sub-unit, one gets -0.11 and +2.27, showing no improvement over the 3D calculation. These values agree with former estimates given in the literature, by using the *aufbau*-extended Hückel approach. Similar discrepancies were also found in a non published study of Fe-Ni warwickites. In a previous study of the Fe ludwigite, the *aufbau* filling scheme resulted in a reversal of charge ordering, as compared to experimental Mössbauer data. By using the latter scheme, eHT-Mulliken charges of +1.05 and +1.54 were found, respectively for preferentially +3 and +2 octahedral crystal sites. In this case, the use of eHT-HSC led to 1.47 and 1.26, correctly reproducing charge ordering in Fe₃O₂BO₃ as predicted by experimental results.

By using the HSC-eHT approach in the present calculation, we were able to considerably improve calculated Mn charges, with sites 1 and 2 bearing the values +1.50 and +1.00, respectively. These results could be associated with oxidation states ordering in the compound while providing a consistent theoretical prediction for site 2 (-0.07/-0.11, in the *aufbau* scheme). In the 1D sub-unit, the HSC scheme gives +1.47 and +0.98 for Mn(1) and Mn(2), very close to the 3D result. The similarity of 1D and 3D results indicates small interaction between the ribbons, as expected from the crystal structure being built by packing ribbons together.

The above results will be shown to be in close connection with the band structure and density of states of Mn₂OBO₃. Due to the Mn(1) octahedral stretching, a 3 eV e_g gap is formed, pulling the extra electron of each Mn²⁺-Mn³⁺ pair towards the less distorted Mn(2) site. It is also argued that this mechanism is a clear electronic structure indication of the existence of JT effect in Mn(1)³⁺ in the homo-metallic Mn warwickite. The validity of the HSC approach in the compound will also be discussed.

Quantitative relationships between lactam molecular properties and lactam/AcrAB-ToIC complex geometry as determinants of MDR efflux

Márcia M. C. Ferreira (PQ), Rudolf Kiralj (PQ). rudolf@iqm.unicamp.br

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

Palavras-Chaves: *mutidrug resistance, semi-empirical methods, molecular descriptors*

INTRODUCTION

Multidrug resistance (MDR) of microbes and parasites as well as of cancer cells to currently used drugs is becoming one of the major problems in combating infectious and parasitic diseases and cancer, respectively. Among major mechanisms of multidrug resistance in cellular microbes and cancer cells are efflux pumps, macromolecular systems that extrude drugs and a large variety of structurally dissimilar substances from cell into the outside medium. Bacterial MDR efflux pump AcrAB-ToIC exists in *E. coli*, *S. typhimurium* and several other Gram-negative bacteria as their major efflux system, being effective against β -lactams and other antibiotics, organic dyes, detergents and many xenobiotics. It is a proton-motive device that connects the inner and outer cell membranes. The pump consists of the tube-like ToIC trimer, the jellyfish-like AcrB trimer, and the AcrA oligomer. AcrB is responsible for attraction of substrates that are coming from periplasm/cytoplasm, their accumulation in its central cavity, and their expulsion through its channel and the ToIC channel. Proton influx induces a series of allosteric changes in the pump and its components, enabling opening of the channels. Substrates in the central cavity must be placed and oriented in appropriate way to be extruded.

METHODS

In this work, the relationships between drug molecular properties and drug-receptor interaction geometry have been studied at quantitative level. Experimental 3D structures of four AcrB-drug complexes (dequalinium, ethidium, ciprofloxacin and ethidium [1]) were used. The drug-protein geometry and stereoelectronic molecular properties of these drugs and of 16 β -lactams enabled prediction of positional and orientational parameters of these β -lactams placed inside AcrB [2] *via* linear regression equations with the best variable selection. Prior to this analysis, the geometry of all drugs was modeled according to available experimental and modeled structural data, and then optimized at PM3 semi-empirical level after Montecarlo conformational search, taking into account the ionic state of the drugs at neutral pH and preserving the bioactive conformation of the four drugs as in the complexes with AcrB. Programs Titan and MOPAC 6.0 were used for all quantum-chemical computations. Crystallographic C_3 symmetry of AcrB (space group $R32$) facilitated definition of AcrB crucial axes and points, as well as drug-receptor geometry parameters (drug-central cavity distance and angle parameters). After predicting the drug-AcrB geometry parameters for β -lactams, all drugs were superimposed in the common coordinate system of the uncomplexed AcrB. Molecular graphics was performed by using Titan, PLATON and WebLab Viewer programs. Experimental geometries of AcrB (complexed and uncomplexed) were from *E. coli*.

RESULTS AND DISCUSSION

Molecular descriptors of the four drugs (dequalinium, ethidium, ciprofloxacin and ethidium) that quantitatively correlated with these parameters (correlation coefficients above 0.82) were principal moments of inertia, molecular box parameters, dipole moment and its components, polarizability and hyperpolarizabilities. These molecular properties showed similar behavior as those for β -lactams in terms of intercorrelations and correlations with the efflux activity of AcrAB-ToIC pump in three strains of *S. typhimurium* (negative logarithm of Minimal Inhibitory Concentration) [3]. The new modeled AcrB- β -lactam complexes show that drugs interact with the vestibule by electrostatic interactions, before binding in the central cavity and turning with their positive ends toward the opening of the AcrB channel. These results are consistent with known pump-mediated drug efflux mechanism and our previous quantitative structure-activity studies [4]. Elongated cylinder-like β -lactam antibiotics with lipophylic side chains, significantly negative Y component of the dipole moment and low hydrogen bonding capacity seem to be good substrates of AcrAB-ToIC MDR efflux pump

CONCLUSIONS

Stereoelectronic molecular properties of β -lactams and structurally dissimilar compounds are quantitatively related to AcrB-drug complex geometry. This explains the crucial point of the drug efflux, the orientation of an amphiphilic drug with respect to the inner membrane and the AcrAB-ToIC pump in a Gram-negative bacteria.

ACKNOWLEDGEMENT: FAPESP

LITERATURE

- [1] E. W. Yu *et al.*, *Science* **300** (2003) 976-980.
- [2] M. M. C. Ferreira, R. Kiralj, *J. Mol. Graph. Mod.*, submitted.
- [3] H. Nikaïdo, M. Basina, V. Nguyen, *J. Bacteriol.* **180** (1998) 4886-4692.
- [4] M. M. C. Ferreira, R. Kiralj, *J. Chemometr.* **18** (2004) 242-252

Rudolf Kiralj (PQ), Márcia M. C. Ferreira (PQ). rudolf@iqm.unicamp.br

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

Palavras-Chaves: *mutidrug resistance, semi-empirical methods, quantitative structure-activity relationships (QSAR)*

INTRODUCTION

Multidrug resistance (MDR) of microbes and parasites as well as of cancer cells to currently used drugs is becoming one of the major problems in combating infectious and parasitic diseases and cancer, respectively. Among major mechanisms of multidrug resistance in cellular microbes and cancer cells are efflux pumps, macromolecular systems that extrude drugs and a large variety of structurally dissimilar substances from cell into the outside medium. Bacterial MDR efflux pump VmrA exists in *V. parahaemolyticus*, a marine bacteria that causes frequently food poisoning in Japan and many other countries [1]. VmrA is being effective against several structurally unrelated drugs, organic dyes, detergents and xenobiotics. It is a Na⁺/drug antiporter that extrudes the substrates from the cytoplasm to the periplasmic space in a Gram-negative bacterial cell. Its functional form consists of a protomer placed in the inner membrane, with 448 [1] or 447 [2] residues that form twelve hydrophobic transmembrane segments of 21-24 residues. 3D structure of VmrA is not know yet. Substrates of this pump, although structurally very diverse, must share some common properties that are responsible for their efflux from *V. parahaemolyticus*.

METHODS

In this work, the relationships between drug molecular properties and efflux activity of VmrA (negative logarithm of Minimal Inhibitory Concentration) [1] have been studied by means of quantitative structure-activity relationships (QSAR). Twelve drugs were included in the study: DAPI (4',6-diamino-2-phenylindole), TPPCI (tetraphenylphosphonium chloride), acriflavine chloride, ethidium bromide, chloramphenicol, norfloxacin, rhodamine 6G chloride, tetracycline, erythromycin, streptomycin, sodium deoxycholate, and sodium dodecyl sulfate. Structures of the active organic parts of all drugs were modeled according to available experimental structures for these or the most similar drugs in the Cambridge Structural Database, taking into account the ionic state of these species at neutral pH. The geometry of the neutral and ionic species was optimized at PM3 semi-empirical level in Titan package. Molecular descriptors were calculated from the obtained structures by using Titan, MOPAC 6.0 and Chem3D programs. Other molecular descriptors, mainly of compositional and topological nature, were generated from two-dimensional chemical formula. The molecular descriptors data were autoscaled prior to chemometric analysis that was performed using programs Pirouette and Matlab. Cut-off 0.50 in correlation coefficients for descriptor-activity relationships was used in variable selection. PLS (Partial Least Squares) regression and PCR (Principal Component Regression) models were built and validated by leave-one-out crossvalidation.

RESULTS AND DISCUSSION

The obtained PLS and PCR regression models with one principal component (70% of the total variance) resulted in very similar and satisfactory statistics: correlation coefficient of validation $Q > 0.80$ and prediction $R > 0.88$, and standard error of validation $SEV < 0.73$ and prediction $SEP < 0.57$. This is reasonable to expect since the twelve drugs belong to twelve different classes of compounds. The first principal component discriminates the drugs according to their biological activities with respect to VmrA pump. DAPI, TPPCI, acriflavine and ethidium bromide behave as good substrates of this pump, what is in agreement with experimentally observed elevated resistance of *V. parahaemolyticus* to these drugs [1]. The other drugs form two groups that are partially mixed, as moderately good and poor substrates, to which there is a very modest and none MDR in the bacterial cells, respectively. Good substrates are characterized by rather rigid structures (planar fragments and rings) and predominant hydrophobic character, modest polarizability and dipole moment, and limited content of polar groups. Certain molecular properties exhibit parabolic relationships with the efflux activity of VmrA, thus indicating the optimal ranges of molecular descriptors that characterize the best and worst substrates of this pump. These observations agree with the pronounced hydrophobic character of this transmembrane pump.

CONCLUSIONS

Steric, electronic and hydrophobicity molecular descriptors of twelve unrelated drugs are quantitatively related to the efflux rate of the drugs, as extruded by pump VmrA in cells of *V. parahaemolyticus*.

ACKNOWLEDGEMENT: FAPESP

LITERATURE

- [1] J. Chen *et al.*, *J. Bacteriol.* **184** (2002) 572-576.
- [2] K. Makino *et al.*, *Lancet*, **361** (2003) 743-749.

ESTUDO DE DERIVADOS DA ARTEMISININA COM ATIVIDADE CONTRA MALÁRIA *falciparum* COM AJUDA DE MÉTODOS AB INITIO E PLS

Fábio J. B. Cardoso (PG)¹-fabio@ufpa.br, José C. Pinheiro (PQ)¹, Antonio F. de Figueiredo (PG)¹, João E. V. Ferreira (PG)¹, Maycon S. Lobato (IC)¹, Oscar A. S. Romero (PQ)²

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

²Laboratório de Síntese Orgânica, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, CP 101101, 66075-110 Belém, PA, Amazônia, Brasil

PALAVRAS-CHAVES: derivados da artemisinina, ab initio, PLS

Artemisinina (Qinghaosu), Fig. 1, é um sesquiterpeno contendo o sistema de anel 1,2,4-trioxano e tem sido usada na China para tratamento de malária *Plasmodium falciparum*, uma doença responsável por aproximadamente 1 milhão de mortes por ano. Um número de drogas tem sido investigado por sua eficiência no tratamento da malária. Porém, o surgimento de cepas de *falciparum* resistente à algumas dessas drogas levaram à investigação de novas classes de compostos de ação efetiva no tratamento clínico dessa doença. Nesta comunicação, os métodos ab initio/HF e PLS foram usados para planejar novos derivados da artemisinina com atividade contra cepas de malária *falciparum* HB3 sensível à cloroquina. O modelo PLS foi construído com três componentes principais, explicou 94,5% da variância total, $Q^2 = 0,738$ e $R^2 = 0,910$ e foi obtido para 11/3 moléculas no conjunto de treinamento/validação externa. Os descritores mais importantes para a construção do modelo foram energia do orbital LUMO+1, Q_6 , Q_9 (Carga sobre os átomos C6 e C9, respectivamente), $L1u$ (Índice relacionado ao tamanho molecular, eixo: 1 e peso: u) e $\log P$ (Logaritmo do coeficiente de partição octanol-água). Também, foram estudados mapas do potencial eletrostático molecular (MEP) da artemisinina e dos derivados que mostraram similaridade em volta do anel trioxano. Um conjunto de onze novos derivados da artemisinina foram preditos como mais potentes do que aqueles reportados na literatura.

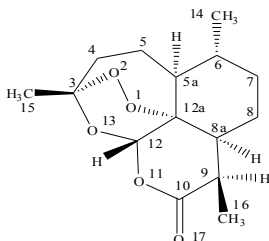


Figura 1. Artemisinina

(CNPQ)

CROSS-DOCKING OF HIGHLY FLEXIBLE LIGANDS USING A MULTISOLUTION-GSA DOCKING METHOD

Laurent E. Dardenne^{1,(PQ)}, Alcino Dall'Igna^{1,(PG)}, Alan Wilter^{2,(PQ)}, Kléber C. Mundim^{3,(PQ)} and Pedro G. Pascutti^{2,(PQ)}
dardenne@lncc.br

¹ *Laboratório Nacional de Computação Científica – LNCC/MCT*

² *Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho – IBCCF/UFRJ*

³ *Instituto de Química - UnB*

KEYWORDS: docking, drug design, molecular modeling.

Molecular docking is a very important and useful technique in computer-aided structure-based rational drug discovery and design. The development of a successful docking methodology depends strongly in the efficiency of the global optimization algorithm used to explore the conformation and orientation space available to the ligand in the binding site and to locate the correct structure of the ligand-protein complex. In this work we have implemented and analyzed the performance of a new flexible ligand-receptor docking methodology. This methodology uses as optimization method a multisolution version of the generalized simulated annealing algorithm adapted to problems with box constraints. A grid-based methodology, considering the receptor rigid, and the GROMOS96 classical force field are used to evaluate the ligand-receptor scoring function. The protein active site is embedded in a 3D rectangular grid with 23 Å in each direction and a grid discretization of 0.25 Å. On each point of the grid the electrostatic and van der Waals terms of the interaction energy is pre computed and stored, taking in account all the protein atoms. The ligand-protein energy of interaction for a specific ligand conformation is calculated using a tri-linear interpolation method. Only the translational, the rotational and the conformational (associated with some internal torsional angles of the ligand) degrees of freedom are optimized. The methodology was tested in docking five HIV1 protease-ligand complexes (i.e., DMP, SAQUINAVIR, RITONAVIR, INDINAVIR and NELFINAVIR) with known three-dimensional structures. All ligands tested are highly flexible, having 12 to 20 conformational degrees of freedom. Two different types of docking experiments were performed with the five ligands: (i) Redocking : docking a ligand against its original protein crystal structure; (ii) Cross-docking : docking a ligand against a different protein crystal structure (originally complexed with another ligand). The performance of the methodology was measured by the RMSD between the reference ligand structure and the conformations found by the algorithm. Structures with a RMSD lesser than 2.5 Å are classified as docked. The success of the algorithm was evaluated in 20 distinct runs. Each run of the algorithm generate 40 distinct ligand conformations.

The implemented docking methodology was able to redock successfully all flexible ligands with a success ratio $\geq 95\%$ and a mean RMSD lower than 1.52 Å with respect to the corresponding experimental structures. In the cross-docking experiments we observed a strong dependence of the mean success ratio with respect to the protein structure used as reference. In 4 situations we observed a mean success ratio $\leq 40\%$ and $\geq 70\%$ in 13 cases among the 20 possible ones. Our results showed that a multisolution optimization strategy can be a very valuable approach in the flexible docking problem when dealing with large and highly flexible ligand molecules and also for finding different ligand-receptor binding modes. The crossdocking experiments show that the docking strategy is very sensible to the reference protein conformation. This reinforces the challenge of the docking problem for real world structure based rational drug design researches. A multisolution optimization strategy for the ligand-receptor docking problem has several advantages. First, this approach increases the chance to find a good conformation closer to the native ligand-receptor conformation. This conformation can be used as a good starting point for other more sophisticated (and more computationally expensive) methodologies (e.g., molecular dynamics simulations with explicit solvent molecules). Second, in a rational drug design project finding and investigating several distinct binding modes can increase the chance to perform valuable pharmacological ligand modifications.

(Financial support by CNPq and FAPERJ: grants no. 402003/3003-9, E26/171.401/01 and E-26/170.648/2004)

Molecular dynamics simulations of a set of isoniazid derivatives bound to InhA, the enoyl-acyl reductase from *M. tuberculosis*

Kerly F. M. Pasqualoto^{*1} (PQ), Márcia M. C. Ferreira¹ (PQ), Osvaldo A. Santos-Filho² (PQ), Anton J. Hopfinger² (PQ)

[*kerlyfmp@iqm.unicamp.br](mailto:kerlyfmp@iqm.unicamp.br)

¹ *Laboratório de Quimiometria Teórica e Aplicada (LQTA), Departamento de Físico-Química, Instituto de Química (IQ), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas – SP*

² *Laboratory of Molecular Modeling and Design (M/C-781), Department of Medicinal Chemistry and Pharmacognosy, College of Pharmacy, The University of Illinois at Chicago (UIC), Chicago – IL*

KEYWORDS: *molecular dynamics simulation, hydrazides, tuberculosis*

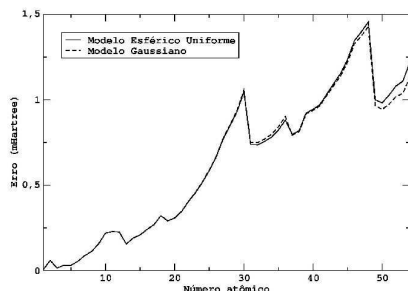
Ligand-receptor molecular dynamics simulations (MDSs) were carried out for a set of hydrazides bound to the enoyl-acyl reductase from *M. tuberculosis*, InhA (PDB entry code 1zid). It was presumed that all ligands investigated would act like the lead drug isoniazid, as reported by Rozwarski and co-workers (1998). After the hydrazide group is lost, the activated form (acylpyridine anion or radical) would be covalently attached to the C4 of the nicotinamide ring of the cofactor NAD, resulting in the formation of an acylpyridine-NAD adduct, which is a strongly bound inhibitor. The hypothesized active conformations resulting from a previous *receptor-independent* 4D-QSAR analysis and related optimum model/alignment [*J. Med. Chem.*, 47, 3755, 2004] were used in this study. The MDSs protocol employed 500000 steps for each ligand-receptor complex, the step size was 0.001ps (1fs), and the simulation temperature was 310 K, the same used in the biological assay. An output trajectory file was saved every 20 simulation steps resulting 25000 conformations. The hydration shell model was used to calculate the solvation energy of the lowest energy conformation obtained from each MDS. Structural parameters as well as binding energy contributions were considered in this analysis. The total energy contributions whose seem to be more relevant are van der Waals interaction energy and 1-4 interaction energy (Lennard-Jones). These findings can be meaningful for designing new antituberculosis agents.

Roberto L.A. Haiduke (PQ), Albérico B.F. da Silva (PQ).
haiduke@iqsc.usp.br

Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, C.P. 780, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil.

Palavras-chave: método da coordenada geradora, expansão polinomial, conjuntos de funções de base.

Uma das maneiras de obter conjuntos relativísticos de funções de base Gaussianas é através do Método da Coordenada Geradora Dirac-Fock (MCGDF), que possibilita a geração de conjuntos de base bastante precisos. Entretanto, nosso grupo de pesquisa tem trabalhado numa alteração do MCGDF, uma versão polinomial do MCGDF (p-MCGDF), que é implementada através da técnica de discretização integral (DI) e de uma troca de rótulo do espaço da coordenada geradora por meio de uma expansão polinomial para cada simetria de orbitais atômicos ($w = s, p, d, f$, etc). Assim, a p-MCGDF torna a otimização dos expoentes das funções de base Gaussianas mais flexível e eficiente de forma que é possível obter conjuntos de funções de base mais compactos que aqueles obtidos pelo MCGDF original com uma qualidade equivalente em termos dos erros das energias totais.



Porém, conjuntos de base extensos, desenvolvidos através do processo de otimização de expoentes pela minimização energia total Dirac-Fock, têm apresentado prolapso variacional, problema que foi encontrado nas simetrias orbitais relativísticas $s_{1/2}$ e $p_{1/2}$. O prolapso variacional está ligado à uma representação deficiente da região próxima ao núcleo atômico por um dado conjunto de funções de base, de forma que a cinemática de elétrons que apresentam uma considerável sobreposição com a região nuclear não é bem descrita.

Neste trabalho foram desenvolvidos conjuntos de funções de base Gaussianas com a p-MCGDF para os átomos de hidrogênio até xenônio. A condição de balanço cinético restrito foi assumida em todos os cálculos e a velocidade da luz dada como 137,0359895 u.a. Além disto, expoentes iguais foram adotados para as funções relativas aos pares de simetrias de orbitais atômicos relativísticos $p_{1/2}$, $p_{3/2}$ e $d_{3/2}$, $d_{5/2}$. O algoritmo SIMPLEX foi empregado na otimização dos parâmetros da p-MCGDF.

Entretanto, os conjuntos de base obtidos apresentaram prolapso na simetria $s_{1/2}$ dos átomos de Rb até Xe de, no máximo, 0,1 mHartree. Uma das formas de eliminar este problema foi recentemente descoberta por nosso grupo de pesquisa e consiste na leve alteração dos parâmetros pré-otimizados da p-MCGDF de forma a aproveitar as características desta versão polinomial, o que foi realizado com sucesso neste trabalho.

Então, os erros obtidos com os conjuntos de base adaptados desenvolvidos neste trabalho, em relação aos resultados numéricos de referência, são apresentados na figura acima. Pode-se observar que tais erros apresentam um comportamento periódico e também se tornam maiores conforme o número atômico. Assim, os maiores erros, de apenas 1,5 mHartree, são encontrados para os átomos de prata e cádmio. Além do mais, os conjuntos desenvolvidos neste trabalho podem ser empregados com dois dos modelos de núcleo finito mais comuns em cálculos relativísticos moleculares: o modelo esférico uniforme e o modelo Gaussiano. Os erros obtidos com quaisquer dos modelos nucleares são similares, como se pode observar na figura acima.

Finalmente, os tamanhos dos conjuntos desenvolvidos são compactos e mesmo comparáveis com conjuntos de base extensos não-relativísticos. Os maiores tamanhos destes conjuntos são de $25s21p13d$.

(FAPESP)

Aginaldo Arroio¹(PQ), Káthia Maria Honório²(PQ) e Albérico B. F. da Silva³(PQ)
alberico@iqsc.usp.br

¹*Faculdade de Educação - USP*

²*Instituto de Física de São Carlos - USP*

³*Instituto de Química de São Carlos - USP*

PALAVRAS-CHAVES: images, representation, visualization

Chemistry is a visual science. Visualization plays a major role in chemists' daily practices. In order to investigate natural phenomena through ideas of molecules, atoms and subatomic particles, and the relationships among them, chemists have developed a variety of representations such as molecular models, chemical structures, formulas, equations and symbols and visualizations have been used for communicating concepts to students of chemistry. The comprehension and mental manipulation of chemical representations is critical for students to understand the content and conduct advanced scientific research. Chemistry teachers and educational researchers have recognized the importance of visualization in chemistry learning.

This work shows the contribution of computational chemistry in chemistry visualization. For that we can use programs as Rasmol, Chime, Hyperchem, GaussView, Spartan, Protein Explorer, Deep View, etc., to allow the students to manipulate both small and large molecules. These softwares require an atomic coordinate file specifying the xyz position of each atom in a given molecule (but also it is possible to generate this coordinate file from drawing) and are important tools because they are easy to use. Actually, these programs can generate images to represent the molecular representations of some abstract concepts and they can help to build a mental model by visualization in order to help the students to build knowledge and concepts, as it seems more concrete and not so abstract. Also, these softwares allow, through multiple display modes (sticks, ball and stick, spacefill) and rotation, to view any molecular position and also permit measurements of bond angles, bond lengths and torsion angles. Another important contribution, when the students are able to manipulate these representations by using computers, is that they can develop some abilities as visuospatial thinking, perspective and stereoscopic vision.

The tremendous potential of molecular visualization to enhance the way structural concepts are taught and learned can be realized when put in the hands of the students. The molecular visualization based on computers has launched an exciting cross-fertilization within education, but the most important thing is to show that computational chemistry is a tool to visualize the representation of some models and also help in the understanding of abstract contents. Therefore, it is now time to use this technology to instruct chemistry and non-chemistry students alike in the fundamental aspects of the structural world of chemistry.

The conclusion of this work is that computational chemistry have an important contribution for molecular visualization and it can be an effective teaching/learning tool that allows students to take a step beyond what they traditionally learn about chemistry. In fact, visualization programs plays an important role because they allow the students to mediate the construction of the knowledge on structural chemistry.

(CNPq e FAPESP)

Flávia da Silva Pereira¹ (PG); Kerly Fernanda Mesquita Pasqualoto¹ (PQ); Márcia Miguel Castro Ferreira¹ (PQ)

fpereira@iqm.unicamp.br

¹ Laboratório de Quimiometria Teórica e Aplicada (LQTA), Departamento de Físico-Química, Instituto de Química (IQ), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas -SP

PALAVRAS-CHAVE: *malária, artemisinina, método ab initio*

A malária é a mais importante das doenças parasitárias dos trópicos, abrangendo uma população de risco que corresponde a 32% da população mundial. De acordo com a OMS, em 2003, cerca de 350 a 500 milhões de pessoas no mundo inteiro contraíram a doença. Devido ao aparecimento de cepas resistentes, os medicamentos antimaláricos convencionalmente utilizados na terapia têm diminuído a efetividade, criando desta forma uma ameaça ao controle desta endemia. A artemisinina (Fig. 1), princípio ativo extraído da planta *Artemisia annua L.*, tem sido utilizada pela medicina tradicional chinesa por mais de dois mil anos com o propósito de controlar e reduzir os sintomas da doença, constituindo alternativa terapêutica eficaz. Foram realizados cálculos de orbitais moleculares *ab initio* em níveis HF e B3LYP com os conjuntos de base 6-NG, 6-N++G, 6-NG** e 6-N++G**, onde N=31 e 311, a fim de avaliar as propriedades estruturais da artemisinina. A aplicação de métodos quimiométricos não supervisionados, HCA e PCA, permitiram a separação dos métodos *ab initio* HF e B3LYP e, também, a visualização dos conjuntos de base que apresentaram resultados mais aproximados aos dados experimentais: B3LYP/6-31G**, B3LYP/6-311G**, B3LYP/6-31++G** e B3LYP/6-311++G**.

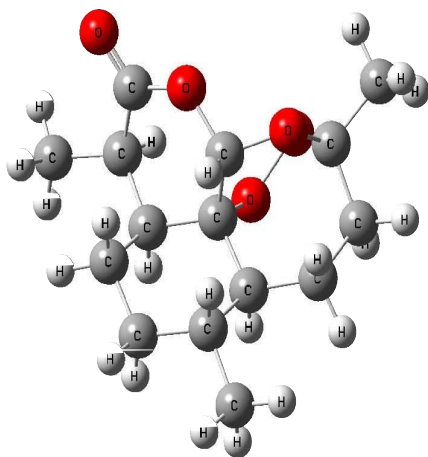


Figura1.Artemisinina.

Dynamic Simulations with Dodecamer d(CGCGAATTCGCG)Luciano Pinho Gomes(PG)^{*1,2}, Marçal de Oliveira Neto(PQ)²

lpgomes@fiocruz.br

(1) Universidade de Brasília, IQ, Lab. de Modelagem de Sist. Compl., Cx postal 4478, CEP 70904-970

(2) FIOCRUZ/DIREB, SEPN 510, MS-Unidade II, 4º andar, Sala 402 Brasília/DF, CEP: 70.750-520

Keywords: Molecular Dynamics, nucleic acids

Abstract: Molecular Dynamics (MD) for nucleic acids have been a difficult task because highly charged backbone. New force fields have appeared to improve performance of MD simulations of nucleic acids, so AMBER and CHARMM have demonstrated some good results over these simulations. One of the best MD studied DNA sequence is the dodecamer d(CGCGAATTCGCG) which have many experimental results on X-ray crystallography. That makes this sequence important template to study effects of MD programs and new force fields. Taking these considerations in account, this work shows MD simulations with different ensembles, NVE and NPT, with different electrostatic calculation approaches (shift, switch and particle mesh Ewald-PME) with OPLS force field.

INTRODUCTION: The dodecamer d(CGCGAATTCGCG) has been studied structurally and theoretically. It contains the recognition site of the Eco-RI restriction enzyme and is frequently used in gene recombination techniques. In theoretical and experimental studies, DNA structures relative to canonical forms and hydration patterns have attracted great attention because of their importance for biological processes, and nowadays water structure around DNA are considered part of their structure. On Molecular Dynamics (MD) considerable instabilities were observed in the first simulations with explicit solvents, including the opening of base pairing on time scales of less than 100ps. This is much less than the experimentally observed opening which occurs on a time-scale of milliseconds. General causes of MD instabilities are usually attributed to lack of accuracy in force fields, truncation methods of electrostatic calculation and integration steps used in simulation⁵. Studies have suggested that instabilities may be introduced by truncation of long-range electrostatic forces. Force fields can also be responsible for DNA form artifacts. Feig and Pettitt showed that CHARMM force field was found to induce the DNA structure mostly to A-DNA conformations, whereas the AMBER force field preferentially converges to B-DNA features. The objective of this work is to analyze stability of B form with potassium counter-ions, using the OPLS force field, evaluating effects of different ensembles and long-range calculation methods.

METHODS: One canonical DNA structure in B form was designed with sequence

d(CGCGAATTCGCG). It was solvated with water model TIP3P in a water box of (5.0x4.7x6.3)nm³ that is composed by 4750 water molecules. Twenty-two counter-ions of K⁺ were added, according to best electrostatic energy in order to make the total system charge null. One protocol of simulated annealing was performed to equilibrate the system. Resulted conformation was minimized in bfgs algorithm and simulation started with different ensembles: NVE and NPT each one tested with shift, switch and particle mesh Ewald (PME) for electrostatic calculations. The best stable protocols were extended up to 10ns. All simulations were done with all bonds restrained by SHAKE, integration step of 0,002fs. Graphical results were visualized using program XmGrace. Conformation results were analyzed with 3DNA.

RESULTS: Simulations with NVE ensemble were much more stable irrespectively of using PME, shift or switch, with root mean square deviation (rmsd) remaining approximated 0.15 to 0.23 nm in 10ns. In NPT ensemble, PME had a better performance with rmsd remaining near NMR experiments about 0.6 nm up to 3ns. PME showed better results on both ensembles used and showed also better computation time performance compared to shift and switch methods. This performance of PME contradicts results of Nilsson and Norberg (2000) who used AMBER. They showed that switch method yielded stable trajectories as PME on NVE ensemble and switch performs it with smaller computation time.

CONCLUSION: We concluded that NVE ensemble better performed simulation than NPT set. This is result of pressure coupling that introduces too much noise and prematurely deforms structures. As expected PME better performed simulations in any ensemble, that can be explained by better approximation of long range force.

Marconi B. da S. Costa (IC), Ana Elizabete de A. Machado (PQ)
marconi.costa@ufpe.br

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

PALAVRAS-CHAVE: oligômeros substituídos da anilina, primeira hiperpolarizabilidade, metodologia semi-empírica AM1/TDHF

Novos materiais com propriedades ópticas não lineares são necessários para a implementação de tecnologias avançadas. Através de pesquisa de grupos multidisciplinares, diversos dispositivos do polímero da polianilina foram construídos. É um material óptico não linear, que apresenta uma elevada segunda hiperpolarizabilidade (γ). Para a otimização da resposta não linear β , os oligômeros substituídos das três formas neutras da anilina (leucoesmeraldina, esmeraldina, pernigranilina) foram modelados (Figura 1). Pares selecionados de grupos com caráter doador (D) e receptor (R) de elétron foram introduzidos em cada extremidade da cadeia do tetrâmero. A presença dos pares D/R polarizou significativamente os oligômeros da anilina se comparado aos tetrâmeros não substituídos [Int. J. Quantum Chem. 103, 625 (2005)]. As magnitudes da primeira hiperpolarizabilidade (β), estática e dinâmica, foram calculadas através da metodologia semi-empírica AM1/TDHF (Austin Model I/Time Dependent Hartree Fock) como implementada no programa Mopac2000. Os resultados são apresentados na tabela 1.

A espécie totalmente oxidada (TO), pernigranilina, contendo ligações duplas alternadas, apresenta a maior resposta não linear β considerando todos os oligômeros D/R investigados. Esta molécula apresenta um gap de energia Homo-Lumo menor do que o referente à espécie totalmente reduzida (TR), a qual apresenta o menor valor de β . Este resultado está em concordância com o modelo de dois níveis baseado na teoria de perturbação.

SISTEMA	$\beta_0 (10^{-30} \text{ esu})$	$\beta_{1060} (10^{-30} \text{ esu})$	$\Delta_{H-L} (\text{eV})$	$\mu (\text{D})$
TRpropil	21	146	6.92	7.83
SOPropil	19	162	6.55	7.63
TOPropil	49	356	6.62	7.76
TRpropoxi	15	76	6.95	8.42
SOPropoxi	28	214	6.49	7.32
TOPropoxi	53	411	6.48	7.22
TRbutil	16	85	7.11	8.29
SObutil	45	350	6.56	8.51
TObutil	46	346	6.63	7.63
SObutoxi	31	226	6.50	8.77
TObutoxi	58	418	6.52	7.35

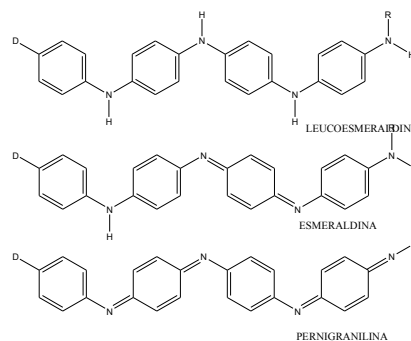


Figura 1. Estrutura dos tetrâmeros modelados.

Tabela 1. TR(Leucoesmeraldina), SO(Esmeraldina), TO(Pernigranilina), Propil (C_3H_8), Propoxi(OC_3H_8), Butil (C_4H_9) e Butoxi(OC_4H_9) são os grupos doadores e dicianoetil(C_4HN_2) é o grupo receptor.

Os resultados são promissores e demonstram a potencialidade de uso desses derivados da anilina como materiais não lineares de segunda ordem, já que os valores teóricos de β são da mesma ordem de magnitude de valores experimentais de moléculas relacionadas na literatura. Em adição, como a metodologia semi-empírica utiliza um conjunto de base mínima, e não considera a correlação eletrônica, os valores correspondentes experimentais desses oligômeros devem ser superiores aos teóricos. Também, na metodologia AM1/TDHF não é considerada a contribuição vibracional e o efeito do solvente, que contribuem para o valor da magnitude de β observada experimentalmente.

[CNPQ, FACEPE]

Teodorico C. Ramalho (PQ)¹, Flávio N. Rodrigues (PG)¹, Ana M. S. Ferreira-Rodrigues (PG)¹, Carlos A. Lucas (PQ)², Gerardo G. B. de Souza (PQ)¹

¹ Departamento de Físico-Química. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Instituto de Química. Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil. *teo@iq.ufrj.br

Palavras-Chave: Polarizabilidade, Espectroscopia, Teórico-Experimental.

Atualmente, a base molecular do processo de anestesia é um dos mais intrigantes problemas nas ciências médicas [1]. A determinação de parâmetros de reatividade global, tal como a polarizabilidade de agentes anestésicos pode auxiliar no entendimento da química deste processo [1,2]. Aliado a isto, do ponto de vista espectroscópico, a obtenção da polarizabilidade estática [$\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3$] pode conduzir a uma racionalização mais aprofundada do espectro vibracional-rotacional Raman de drogas utilizadas no sistema nervoso [3]. Procurando entender a essência da reatividade química e espectroscopia desta importante classe de compostos, apresentamos resultados teóricos e experimentais de polarizabilidade estática para o halotano (HC₂BrClF₃- um anestésico modelo). Como técnica experimental foi utilizada a espectroscopia de perda de energia de elétrons de alta resolução (a zero grau de espalhamento) [4]. No cálculo da polarizabilidade experimental, obtemos o valor a partir da Regra da Soma de Thomas-Reiche-Kuhn (TRK) [5]. Como ferramenta teórica, foi empregado o método de campo finito de orbitais-relaxados [6] em nível DFT e CCSD com as funções de base 6-31G e 6-311+G(g,d) nas estruturas otimizadas em nível MP2/6-311+G(d,p).

Tabela 1. Valores teóricos e experimentais para a polarizabilidade (u.a.) estática do halotano.

Nível de Cálculo	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\bar{\alpha}$
B3LYP/6-11++G(g,d)	64,12	61,93	46,16	57,40
PBE1PBE/6-311++G(g,d)	63,29	60,94	45,41	56,54
B3LYP/6-31G	47,65	45,43	27,75	40,27
PBE1PBE/6-31G	47,48	45,29	27,66	40,14
CCSD/6-31G	45,35	43,57	26,94	38,62
Experimental	---	---	---	38,29

A partir dos dados descritos na Tabela 1, pode-se observar que não houve diferenças significativas entre os funcionais B3LYP e PBE1PBE. Como esperado, os resultados DFT conduzem a um maior desvio entre teoria e experimento do que os valores CCSD. Provavelmente, as contribuições dos orbitais de valência e os efeitos dinâmicos são as principais fontes deste desvio. De acordo com o nosso conhecimento, esta é a primeira vez na literatura que se determina os dados de polarizabilidade estática para anestésicos.

Referências:

- [1] A. H. Sawas, S. N. Pentylala, M. J. Rebecchi. *Biochem.* 43 (2004) 12675.
- [2] G. Trudeau JM Dumas, P. Dupuis, M. Guérin, C. Sandorfy. *Top. Cur.Chem.* 93 (1980) 91.
- [3] G. Ávila. *J. Chem. Phys.* 144 (2005) 144310.
- [4] S. Daviel, C.E. Brion and A.P. Hitchcock, *Ver. Sci. Instrum.*, 55 (1984) 182.
- [5] T.N. Olney, N.M. Cann, G. Cooper, C.E. Brion. *Chem. Phys.* 223 (1997) 59.
- [6] G. Maroulis, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 5432.

Crystal structure and theoretical studies of two aryITe(L) iodine complexes

Julio Zukerman-Schpector¹(PQ), Maurício Vega-Tejido¹(PD), Ignez Caracelli²(PQ), Gabriela N. Ledesma³(PQ), Ernesto S. Lang³ (PQ). julio@power.ufscar.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, ²Departamento de Física, Faculdade de Ciências, UNESP-Bauru, ³Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria .

Palavras-Chaves: *tellurium(II)*, *X-ray diffraction*, *secondary bonds*.

The molecules are joined in centrosymmetric dimmers through Te...secondary bonds, which in turn are joined through C-H...S and C-H...I interactions. Calculations, using the B3LYP density functionals with Ahlrichs' coulomb fitting valence basis set plus Hay & Wadt ECP, for Te, S and I and 6-31+G* for C and N and 6-311+G* for H, starting from the crystallographic structures, showed that there is a partial ionization of the I atom at the crystallographic distance. Analyses of published crystal structures showed that the sum of the Te-S and Te-I distances is almost constant, independent of whether the S and I are *cis* or *trans* to each other. But, if the individual bonds are considered, it can be seen that, when only the Te...X secondary interactions are taken into account the calculated distances converge to similar values in both structures, that is, around 2.86 Å for Te...I and 2.65 Å for Te...S. This shows that, the Te-X distance (X = S or I) is influenced by both the Te...X and the C-H...X secondary interactions.

Solvent Effects in the Aromatic Nitration of Benzene

Jorge Freire de Queiroz (PG)^a, José Walkimar de M. Carneiro (PQ)^{a,b} and Pierre Mothé Esteves (PQ)^c

^aPrograma de Pós-graduação em Química Orgânica, Instituto de Química, UFF.

^bDepartamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, UFF.

^cDepartamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFRJ.

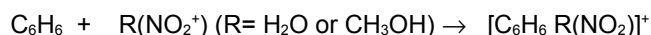
e-mail: walk@vm.uff.br or pesteves@iq.ufrj.br

Keywords: Aromatic nitration, benzene, DFT

Among all the electrophilic substitutions, aromatic nitration has been the most widely studied and described in the literature¹. The nitration of benzene² has been the subject of study by both experimental and theoretical methods³. Several experimental conditions may be employed in the nitration of benzene. However, in most of them the solvent plays a fundamental role. Solvents for aromatic nitration may be a mineral acid or an organic solvent. Most frequently the solvent is also the source of the nitrating agent, the nitronium ion (NO₂⁺). Therefore the reaction mechanism may be strongly dependent on the solvent used.

In this work the Density Functional Theory (DFT), at the B3LYP level and using the 6-311++G(d,p) basis set was employed to study a set of species involved in the nitration of benzene with explicit consideration of the solvent. The main aim of this work is to determine the effect of the solvent in the mechanism of the aromatic nitration when considering the reacting system formed by benzene and a solvated nitronium ion (NO₂⁺). The solvents used were water (or equivalently protonated nitric acid) and methanol (or equivalently protonated methyl nitrate⁴).

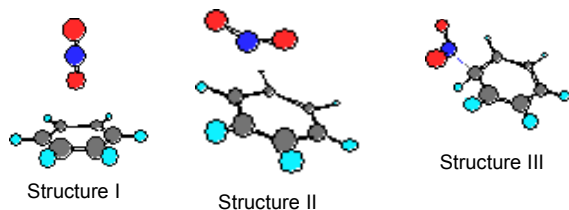
Following results of a previous work³, three intermediates for benzene nitration were studied, the initial complex (I), the intimate ion pair formed by the NO₂ molecule and the benzene radical cation (II) and the arenium intermediate (III). All these intermediates were fully optimized after solvation by one solvent (H₂O or CH₃OH) molecule. An important parameter on the reaction path is the energy of interaction between the solvated NO₂⁺ ion and benzene molecule, as calculated according to the equation below:



The results given in Table 1 indicates that the solvent reduces the energy of interaction between the two subunits as compared to gas phase results. While for intermediate I, H₂O and CH₃OH have the same effect, for intermediate II the effect of methanol is higher than that of water. Our calculations show that due to the higher nucleophilicity of methanol, the charge and bending angle of the nitronium ion decrease as compared to gas phase results, while water has only minor effect.

Table 1. Energies of the interaction of structures (Kcal)

Structure	Gas phase	H ₂ O	CH ₃ OH
I	-19.41	-13.73	-13.31
II	-32.51	-20.07	-15.34
III	-32.77	-27.33	-



¹ Taylor, R.; Electrophilic aromatic substitution, John Wiley & Sons, Chichester, 1990.

² Olah, G.A.; Malhotra, R.; Narang, S.C.; Nitration methods and mechanisms, VHC, New York, 1989.

³ Esteves, P.M.; et. al.; J. Am. Chem. Soc., 125, 4836, 2003.

⁴ Aschi, M.; et. al.; J. Am. Chem. Soc., 116, 9535, 1994.

THE SELECTIVE PROCESS OF PROPANE ACTIVATION USING RHODIUM CARBONYL METALLOCENE: AN INTRODUCTION

Eder Severino Xavier^{1*} (PG), Wagner B. De Almeida¹ (PQ) e Willian Ricardo Rocha² (PQ). *Eder@netuno.-qui.ufmg.br*

¹LQC-MM-Departamento de Química Universidade Federal de Minas Gerais –Belo Horizonte MG Brasil

²Departamento de Química Fundamental Universidade Federal de Pernambuco – Recife PE Brasil

Palavras-Chaves: *Activation, propane, selectivity.*

The use of transition metals or transition metal compounds to cleave (“activate”) alkane carbon-hydrogen bonds holds significant promise for the selective conversion of petroleum or wastes and pollutants (carbon dioxide, methane, chlorofluorocarbon etc.) into higher-value-added organic compounds.¹⁻³ However, it has proven difficult to study C-H activation reactions at experimental and theoretical way. The aim of this work is present the study of the propane selective reaction, using η^5 -cyclopentadienyl carbonyl rhodium as a key step to promote the activation of propane.

We have performed *ab initio* calculations at Hartree-Fock (HF), Density functional theory (DFT) and the Møller-Plesset second order perturbation theory, to describe the reactants, adducts and products, at two different pathway of reaction, related to the two different way of aduct coordination at the reagents side of the reaction. In order to describe the carbon, hydrogen and oxygen atoms, we use the cc-pVDZ basis sets, and to reproduce the rhodium metallic center we use the relativistic pseudo potential LANL2DZ.

The results of the energy barrier(activation energy) are shown in the table 1,

		Adut*				Fragments**			
		Normal		Iso		Normal		Iso	
		ΔE	$\Delta E^\#$	ΔE	$\Delta E^\#$	ΔE	$\Delta E^\#$	ΔE	$\Delta E^\#$
η^1	HF	14.68	18.24	16.23	18.82	15.18	18.73	17.37	19.96
	MP2	-11.15	2.38	-10.64	3.24	-28.19	-14.66	-29.11	-15.24
	MP3	-3.46	8.64	-1.86	9.72	-14.98	-2.88	-13.99	-2.40
	MP4(D)	-6.96	5.94	-6.08	9.72	-20.69	-7.80	-20.76	-7.86
	MP4(DQ)	-5.78	5.92	-4.83	6.82	-19.30	-7.60	-19.26	-7.61
	MP4(SDQ)	-2.26	5.33	-1.57	5.98	-17.37	-9.78	-17.80	-10.25
η^2	HF	14.68	18.24	16.22	18.81				
	MP2	-11.15	2.38	-10.64	3.24				
	MP3	-3.46	8.64	-1.86	9.73				
	MP4(D)	-6.96	5.94	-6.08	6.83				
	MP4(DQ)	-5.78	5.92	-4.83	6.82				
	MP4(SDQ)	-2.26	5.33	-1.57	5.98				

Table(1) Energy barrier (Kcal mol⁻¹), calculated at HF and MPn level of theory

*Results from aduct to products

**Results from reactants to products .

We have observed that the two coordination modes are separated by 1 kcal mol⁻¹ showing significant differences on the geometry structures of the transition states involved in the reaction pathway.

[1] Wasserman, E.P., Bergman R.G., Science, 1992, 255, 315-318

[2] ARndtsen, B.A., Bergman, R.G., Acc. Chem. Res., 1995, 28, 154-162.

[3] Asbury, J.B. Bergman, R.G., J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 12870-12871

Luiz Guilherme M. de Macedo* (PQ, lgm@iq.usp.br) and Antonio Carlos Borin (PQ)

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Lineu Prestes 748, São Paulo, SP 05508-900, Brazil)

Keywords: Relativistic effects, Darmstadtium Carbide, Prolapse Free Basis set.

Little is known about the chemistry of the super heavy element Darmstadtium ($Z=110$). Although certain neutron rich isotopes of Ds with long lifetimes, up to 50 years⁵ for $^{292}_{110}\text{Ds}$, the isotopes that are available are not stable enough to be studied by the atom at time technique⁶, the technique commonly used to study the super heavy elements. Therefore, theoretical calculations are the only way to obtain chemical information for Ds. In order to obtain meaningful results on relativistic calculations, prolapse free basis sets are needed⁷. There is no prolapse free basis set for Ds reported on literature; therefore, the first step in this work was to generate the required basis set, by means of the polynomial version of coordinate generator Dirac-Fock Method⁸. The present numerical calculation has been carried out with a modified version of GRASP⁹ where Gaussian nuclear model¹⁰ was introduced. Our results on Table 1 show that there is a good accuracy in our basis set since it has only 1.99 mHartree difference compared to the respective numerical value. The prolapse test on S symmetry shows that the basis has 0.07mH prolapse, which is negligible for practical purposes. On Table 2 it is shown the spectroscopic constants for DsC obtained at different levels of theory, with the DIRAC¹¹ code. Our Dirac-Fock-Roothan (DFR) results are in agreement with the results obtained by Patzschke and Pyykko¹². Our 'pure' Hartree-Fock (HF) calculation gives a repulsive curve. Comparison between DFR and HF results indicates that relativistic effects approximately doubles the bond frequency and are responsible for a reduction of approximately 10% in bond length.

Table 1. Summary of results for the optimized prolapse free basis sets : values of RMS, basis dimension, total Dirac-Fock-Roothan energy (E_{DFR}), numerical total energy (E_{NUM}), the energy difference ΔE between the DFR and numerical values ($E_{\text{DFR}} - E_{\text{NUM}}$) and prolapse test for S symmetry.

Atoms	RMS ^(a)	Dimension	$E_{\text{DFR}}^{(b)}$	$E_{\text{NUM}}^{(b)}$	$\Delta E^{(b)}$	$\Delta E(p\text{GCDF} + 1s)$
Ds	1.1301	31s26p17d12f	-45039.53157	-45039.53356	1.99	0,000007

^(a) The value of RMS ($\times 10^{-4}$) as shown on Prof. Lucas Visscher home page; ^(b) Energies in Hartree and ΔE in mH.

Table 2. Values for equilibrium distance R_e (in Å), bond frequency $\nu_{\text{Ds-C}}$ (in cm^{-1}) using different methodologies.

Methodology	R_e	$\nu_{\text{Ds-C}}$	Methodology	R_e	$\nu_{\text{Ds-C}}$
Zora ^(a)	1.718	1148			
Zora+Spin Orbit effects ^(a)	1.727	1147			
4 components + DFT ^(a)	1.721	1134			
DFR ^(b)	1.697	1203	HF ^(b)	Not available	Not available
DFR + MP2 ^(b)	1.724	1281	HF + MP2 ^(b)	1.924	554
DFR + CCSD ^(b)	1.726	1174	HF + CCSD ^(b)	2.074	478
DFR + CCSD(T) ^(b)	1.740	1149	HF + CCSD(T) ^(b)	2.037	538

^(a) Reference [viii] ; ^(b) This work.

Acknowledgement: This work was supported by FAPESP under Grant #04/03865

⁵ R. Smolaczuk, Acta Phys. Pol. B, v. 30, 1565 (1999).

⁶ D.C. Hoffman, Radiochim. Acta, v.72, 1, (1996).

⁷ H. Tatewaki, Y. Watanabe. J. Chem. Phys., v.121, no.10, p.4528, (2004).

⁸ R.L.A. Haiduke, L.G.M. Macedo, R.C. Barbosa, A.B.F. da Silva. J. Comput. Chem., v.25, no.15, 1904, (2004).

⁹ K.G. Dyall, I.P. Grant, C.T. Johnson, F.A. Parpia, E.P. Plummer, Comput. Phys. Commun. v.55, 425, (1989).

¹⁰ O. Visser, P.J.C. Aerts, D. Hegarty, W.C. Nieuwpoort. Chemical Physics Letters, v.134, no.1, 34, (1987).

¹¹ (<http://dirac.chem.sdu.dk>).

¹² M. Patzschke, P. Pyykko. Chem. Comm. 1982 (2004)

Uuq, Uuo and Lr. Luiz Guilherme M. de Macedo^{1*} (PQ, lgm@iq.usp.br), Antonio Carlos Borin¹ (PQ), Roberto L. A. Haiduke² (PQ) and Alberico B. F. da Silva² (PQ).

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Lineu Prestes 748, São Paulo, SP 05508-900, Brazil.

²Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, C.P. 780, São Carlos, SP 13560 970 Brazil.

Keywords: Super Heavy Elements, Prolapse Free Basis Sets, Polynomial Version of Coordinate Generator Dirac Fock Method.

Since well established molecular codes for inclusion of relativity using 4 components scheme are freely available, as for example DIRAC¹³ and MOLDIR¹⁴, theoretical methods is currently the most affordable and for some elements the only way to gain chemical information. In order to obtain meaningful results from such calculations, prolapse free basis sets are needed¹⁵. The prolapse free basis sets employed on this work were generated with the polynomial version of coordinate generator Dirac-Fock Method¹⁶. The present numerical calculation has been derived using a modified version of GRASP¹⁷ where Gaussian nuclear model¹⁸ was introduced. Since the 'practical' prolapse free basis28 set available on literature has a 44s44p36d32f dimension size for $_{83}\text{Bi}$, our results on Table 1 show that the dimension of our basis sets are at least 25% smaller than other prolapse free basis sets. All differences between total energy and respective numerical values are within mHartree order of magnitude, showing a good balance between computational cost and accuracy. The prolapse test of adding an extra Gaussian Type Function close to nucleus shows differences lower or equal to 0.3 mHartree, that is negligible for practical purposes. The Gaussian exponents and Coordinate Generator parameters for these basis sets can be obtained under request.

Table 2. Summary of results for the optimized prolapse free basis sets : values of RMS, basis dimension, total Dirac-Fock-Roothan energy (E_{DFR}), numerical total energy (E_{NUM}), the energy difference ΔE between the DFR and numerical values ($E_{\text{DFR}} - E_{\text{NUM}}$) and prolapse test for S symmetry.

Atoms	RMS ^(a)	Dimension	$E_{\text{DFR}}^{(b)}$	$E_{\text{NUM}}^{(b)}$	$\Delta E^{(b)}$	$\Delta E(\text{pGCDF}+1\text{s})$
Lr	1.1186	31s26p18d13f	-37707.86763	-37707.87421	6.58	0.00003
Rf	1.1173	31s27p18d13f	-38693.95166	-38693.95525	3.59	0.00010
Db	1.1186	31s27p18d13f	-39699.53462	-39699.54047	5.85	0.00030
Sg	1.1199	31s26p18d14f	-40725.27593	-40725.27993	4.00	0.00002
Bh	1.1186	32s26p18d13f	-41771.92499	-41771.92865	3.66	0.00004
Hs	1.1224	32s26p18d12f	-42839.26043	-42839.26466	4.23	0.00019
Mt	1.1237	31s27p17d12f	-43928.59355	-43928.60174	8.19	0.00006
Uub	1.1375	32s27p19d14f	-47331.59524	-47331.59948	4.24	0.00001
Uub	1.1522	31s26p18d14f	-49718.62974	-49718.63822	8.48	0.00009
Uuo	1.1570	32s27p20d14f	-54810.88702	-54810.89148	4.46	0.00013

^{a)} The value of RMS ($\times 10^{-4}$) as shown on Prof. Lucas Visscher home page; ^(b) Energies in Hartree and ΔE in mH.

Acknowledgement: This work was supported by FAPESP under Grant #04/03865-3

¹³ (<http://dirac.chem.sdu.dk>).

¹⁴ L.Visscher, O.Visser, P.J.C.Aerts, H.Merenga and W.C.Nieuwpoort, Comp. Phys. Comm. v.81, 120 (1994).

¹⁵ H. Tatewaki, Y. Watanabe. J. Chem. Phys., v.121, no.10, p.4528, (2004).

¹⁶ R.L.A. Haiduke, L.G.M. Macedo, R.C. Barbosa, A.B.F. da Silva. J. Comput. Chem., v.25, no.15, 1904, (2004).

¹⁷ K.G. Dyall, I.P. Grant, C.T. Johnson, F.A. Parpia, E.P. Plummer, Comput. Phys. Commun. v.55, 425, (1989).

¹⁸ O. Visser, P.J.C. Aerts, D. Hegarty, W.C. Nieuwpoort. Chemical Physics Letters, v.134, no.1, 34, (1987).

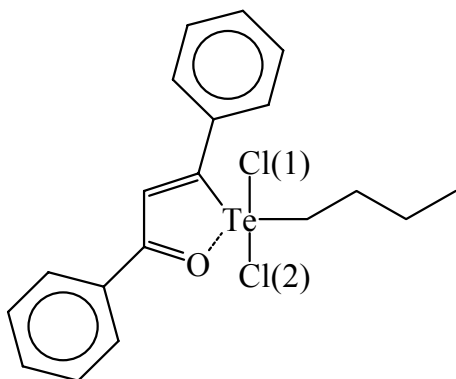
Crystallographic and theoretical studies of the supramolecular arrangement of 4,4-dichloro-1,3-diphenyl-4-telluraoct-2-en-1-one.

Mauricio Vega-Teijido¹(PD), **Julio Zukerman-Schpector**¹(PQ), **Ignez Caracelli**²(PQ), **Rodrigo L.O.R. Cunha**³(PG), **João V. Comasseto**³(PQ). mauryvq@gmail.com

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

Keywords: Organotellurium compounds, secondary interactions, Ahlrichs basis set.

The structure of a 43 atoms dichlorodiorgano Te^{IV} compound was determined by X-ray diffraction and used as starting point in a theoretical approach to study of the interactions involved in the supramolecular arrangement. The coordination around the Te atom can be describe as a pseudo-octahedron with both C atoms in the apical positions, being the equatorial positions occupied by both C atoms, the lone pair and the O atom. The Te...O intramolecular secondary interaction gives rise to a 5 membered ring, with the O atom slightly out of the plane (c.a. -10°). In the crystal, despite the apparently low accessible space around the Te atom, the molecules form centrosymmetric dimmers through a secondary interaction between Te and C/(2)ⁱ (i= -x, -y+1, -z+2). Taking this interaction into account, the coordination around Te can be better described as a pseudo-pentagonal bipyramid. The crystallographic Te-C/I bonds distances are different, being Te-C/(1) 2.487 Å and Te-C/(2) 2.526 Å; the longer distance can be ascribed to the formation of the dimmer.



Three geometry optimizations were performed, one using the methodology described by Vega-Teijido *et al.* [Z. Kristallogr. 219(2004), 652], and in order to determine a faster and still reliable structural description, two modifications that use lower theoretical levels to describe the organic part were tried. Namely, the B3LYP density functionals, with Ahlrichs' coulomb fitting valence basis set and Hay & Wadt ECP for Te and 6-31+G* for C; were used, as for the organic part the basis sets used were: a) **Opt-1** = 3-21+G*, b) **Opt-2** = Dunning & Huzinaga full double zeta and c) **Opt-3** = 6-31+G* for (C and O) and 6-311+G* (for H). Frequencies calculations were carried out for the optimized geometries to evaluate the structural convergence. The criterion adopted to characterize each structural value predicted by the calculations (accepted or not accepted) was a range

around crystallographic data, being ± 0.02 Å for Te-Cl, ± 0.04 Å for Te-C and Te...O and $\pm 3.0^\circ$ for the angles. These are rounded values of the standard deviations calculated using the crystallographic structures deposited in the Cambridge Structure Database (CSD). The three calculations showed a good agreement with the experimental structural parameters, being **Opt-3** the best. As both, **Opt-1** and **Opt-2** gave an acceptable structural description, with less cpu time, they are an interesting alternative for modeling of large organotellurium systems. In this case, the crystallographic conformation is almost in the structural minimum predicted by calculations, being only slightly distorted by the supramolecular packing. The RMS deviation between the crystallographic and the optimized structures was lower than 0.17Å and 0.48 Å for the TeC₁2C₂O molecular core and for all the non-H atoms, respectively.

The crystallographic structure of dichlorodimethyl Te^{IV} was used as a model to construct centrosymmetric dimmers, and calculations, using **Opt-3**, were carried out in order to study the double, C/I-Te...C/I-Te, secondary interaction responsible for the supramolecular arrangement. The Te...C/I distance was varied from 3.2 up to 4.0 Å, and at each step the covalent C/I-Te distance was optimized. The results suggest that there is a correlation between the C/I-Te bond and the Te...C/I secondary interaction distances. (FAPESP, CNPq, CENAPAD, CSIC).

A importância do par desemparelhado nas intensidades do infravermelho de moléculas AB₃(A=N,P; B=H,F)

Paulo H. César¹ (PG), Sérgio H.D.M. Faria¹ (PG) *, João V. S. Júnior¹ (PG), Roberto L.A. Haiduke² (PQ), Roy E. Bruns¹ (PQ) *sfaria@iqm.unicamp.br

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

2) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970, São Carlos-SP, Brasil

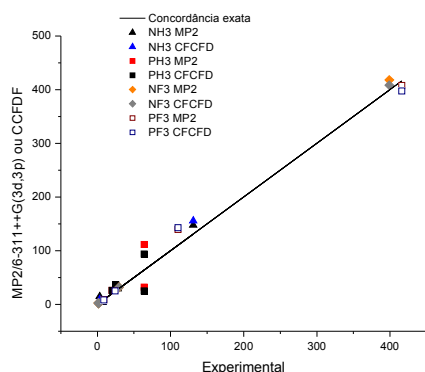
Palavras chave: Par desemparelhado, intensidades fundamentais, carga-fluxo de carga-fluxo de dipolo

Introdução

As intensidades de moléculas AB₃ têm sido estudadas por diversos grupos de pesquisa ao longo de décadas, para obter informações relevantes sobre mudanças em suas estruturas eletrônicas, especialmente o comportamento do par desemparelhado de átomos do Grupo V. Neste projeto foi realizada uma decomposição da derivada do momento de dipolo em carga-fluxo de carga-fluxo de dipolo (CFCFD) para determinar a importância do par desemparelhado nas intensidades das moléculas NH₃, NF₃, PH₃ e PF₃.

Cálculos

As geometrias de equilíbrio, cargas e dipolos atômicos de Bader foram calculados no nível MP2/6-311++G(3d,3p) no programa Gaussian 98 numa estação DEC ALPHA DS20. Os cálculos de fluxos de cargas e dipolos com variações do equilíbrio nos comprimentos de ligações de 0,01 Å ou menor, os tensores polares e as respectivas intensidades vibracionais foram realizados em uma série de programas em Fortran desenvolvidos em nosso laboratório.



Resultados e Discussões

Figura 1: Intensidades fundamentais do infravermelho de moléculas AB₃ (A = N, F; B = H, F) calculadas pela função de onda MP2/6-311++g(3d,3p) e pelo modelo CFCFD com relação à medidas experimentais.

Pela figura 1, pode-se observar a boa concordância das intensidades do infravermelho calculadas pelo modelo CFCFD com as obtidas diretamente pela função de onda MP2/6-311++G(3d,3p) e pelas obtidas experimentalmente. A raiz do erro quadrado médio dos valores AIM relativos àqueles calculados diretamente é 6,5 Km.-mol⁻¹. O pequeno erro mostra que os valores AIM¹ são confiáveis na descrição das mudanças da densidade eletrônica. De acordo com a tabela 1, observa-se que as contribuições de movimentos de cargas estáticas são maiores do que as de fluxos de carga e de dipolo, para quase todas as intensidades de infravermelho dessas moléculas. Contribuições de carga e fluxo de dipolo são maiores para os

movimentos de estiramento do que para as de deformação, conforme o modelo de momento de ligação. Os fluxos de dipolo CFCFD são maiores para as vibrações de estiramento.

Tabela 1: Contribuições de carga C, fluxo de carga (CF) e fluxo de dipolo (DF) calculadas pelo método AIM para as derivadas do momento de dipolo.

Conclusão

Pelos resultados do modelo CFCFD, as contribuições de carga são as mais importantes para quase todas as intensidades dessas moléculas e as de fluxo de dipolo para as vibrações de estiramento. (FAPESP) / (CNPQ)

Bibliografia

- 1) Bader, R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Oxford: Clarendon, 1994.

Gustavo L.C. Moura (PG)¹ and Alfredo M. Simas (PQ)¹

glcmoura@br.inter.net

1-Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco - Recife – PE – Brazil

Keywords: two photon absorption, mesoionic compounds, combinatorial design

Maria Göppert-Mayer proved the theoretical possibility of the existence of two-photon absorption in 1931. The first experimental observation of this process was made only possible in 1961, after the development of the laser. Nowadays, two-photon absorption by organic materials finds applications in such diverse fields as 3D microfabrication, optical data storage, optical power limiting, photodynamic therapy and fluorescence microscopy. Through the theoretical modeling of new organic molecules with large two-photon absorption cross-sections, $\delta(\omega)$, the present work aims at developing a technique for the *a priori* molecular design of target compounds for subsequent synthesis.

The absorption of two photons by a molecule is a third order nonlinear optical effect with a cross-section, $\delta(\omega)$, that is proportional to the imaginary part of the dynamic second hyperpolarizability $\chi(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$. In order to be able to design new organic systems with large values of $\delta(\omega)$, we wrote a program that applies a sum over states approach, over INDO-S CIS wave functions using the equations proposed by Orr and Ward to obtain the imaginary part of $\chi(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ as a function of the frequency ω . The imaginary values of $\chi(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ were then converted into cross-sections for the absorption of two photons, $\delta(\omega)$.

To validate our theoretical methodology, we computed several molecular systems for which experimental values of $\delta(\omega)$ are available. We first optimized the geometries of the molecules using AM1 and subsequently performed INDO-S CIS calculations to obtain the values of the dipoles and energies of transition, necessary for the calculation of $\delta(\omega)$. We observed correlation between our calculated results and the experimental ones. Such correlation improves when we consider series of homologous compounds only, thus allowing the use of this methodology for the $\delta(\omega)$ combinatorial screening of substituted lead compounds.

It has already been proposed that the introduction of charged defects into the structure of organic compounds can considerably increase the values of $\delta(\omega)$. A class of neutral organic molecules, where a type of charge separation occurs naturally, is the class of the heterocyclic mesomeric betaines. Among the heterocyclic mesomeric betaines we chose to perform several combinatorial studies using type A mesoionic compounds. We generated in excess of 250 different molecules containing type A mesoionic rings and calculated both the wavelength of maximum absorption as well as $\delta(\omega)$, for each of them. Our results indicate that substituent effects are non-additive for $\delta(\omega)$, thus reinforcing the need for a complete exploratory analysis of all structures. Promising mesoionic compounds in terms of high values for $\delta(\omega)$ seem to be those where substituents to either or both carbon atoms are electron-donating aromatic rings.

(CAPES, CNPq, Instituto do Milênio de Materiais Complexos, CENAPAD/SP)

Gerd B. Rocha (PQ) Ricardo O. Freire (PG) and Alfredo M. Simas (PQ) gbr@ufpe.br

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

Keywords: Recife Model 1, semiempirical methods, biochemistry.

With the recent development of truly linear scaling techniques for Dewar-type semiempirical calculations, such as LocalSCF, molecular systems with hundreds of thousands of atoms can now be treated with AM1, PM3 or PM5. Indeed, full semiempirical molecular orbital calculations of protein assemblies, DNA and polysaccharides, leading to protein pK_a determination, or to enzyme active site location via frontier orbital calculations, for example, are now possible and start to appear in the literature. However semiempirical models still lack accuracy and need to be improved if full usage of the new techniques is to be effectively carried out.

Previously, we introduced a new semiempirical molecular orbital model, we called RM1 (Recife Model 1) and which uses the same analytical construct of AM1, albeit parameterized for C, H, N, O atoms in a much more elaborate manner [SBQT 2003]. At this time we present much improved RM1 parameters for P and S, as well as new parameters for F, Cl, Br, I and Se atoms. As before, the properties used in the parameterization procedure were: heats of formation, dipole moments, ionization potentials and geometric variables (bond length and angles). Our training set consisted of 709 molecules, representative of organic and biochemistry, containing P, S, Se, F, Cl, Br, and I atoms. Unlike AM1, and, similarly to PM3 and PM5, however, all RM1 parameters have been optimized.

Table 1. Predictive power of RM1 as compared with AM1, PM3 and PM5 for C, H, N, O; for P, S, Se; as well as for F, Cl, Br, I containing compounds.

Parameterized Atoms	Average Errors				Number of Test Molecules
	AM1	PM3	PM5	RM1	
C, H, N, O [SBQT 2003]					
Heats of formation (kcal mol ⁻¹)	9.53	6.37	5.92	5.51	1004
Dipole moments (D)	0.26	0.29	0.32	0.23	58
Ionization potentials (eV)	0.48	0.55	0.44	0.42	102
Bond angles (°)	6.06	7.33	10.50	7.04	628
Bond lengths (Å)	0.027	0.023	0.030	0.020	730
P, S, Se					
Heats of formation (kcal mol ⁻¹)	13.55	16.07	8.87	7.85	185
Dipole moments (D)	0.71	0.61	0.72	0.45	24
Ionization potentials (eV)	0.65	0.47	0.43	0.43	45
Bond angles (°)	5.29	6.52	11.11	6.64	143
Bond lengths (Å)	0.056	0.048	0.067	0.042	130
F, Cl, Br, I					
Heats of formation (kcal mol ⁻¹)	17.20	11.15	6.89	7.81	330
Dipole moments (D)	0.37	0.43	0.67	0.42	52
Ionization potentials (eV)	0.77	0.59	0.53	0.50	93
Bond angles (°)	3.94	4.88	4.61	4.40	205
Bond lengths (Å)	0.051	0.038	0.045	0.039	99

RM1 is a significant improvement over its homologous predecessors, AM1 and PM3, and is very competitive with PM5, which is a somewhat different model. Indeed, PM5 includes diatomic parameters and is not fully disclosed. Furthermore, RM1 can be easily implemented in any software which already has AM1, not requiring any change in any line of code, with the sole exception of the values of the parameters themselves.

The authors are indebted to Prof. James J. P. Stewart for suggestions and frequent discussions.

(Facepe/PPP, Instituto do Milênio de Materiais Complexos, CNPq, Cenapad/SP)

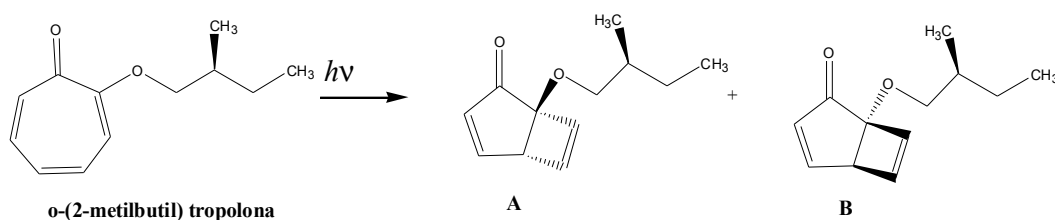
Claudia F. Braga¹ (PQ)* e Ricardo L. Longo² (PQ)

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58036-300, João Pessoa-PB. claudia-afb2003@yahoo.com.br

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

Palavras-Chave: *enantiosseletividade, confinamento, oniom*

A seletividade em reações fotoquímicas orgânicas continua sendo um importante tópico de atividade de pesquisa. Solventes quirais, auxiliares quirais, luz polarizada, e recentemente, sólidos cristalinos têm sido utilizados para realizar fotorreações assimétricas. Uma das aplicações mais recentes de zeólitas é como meio confinado para reações com indução quiral. Neste contexto, podem-se adsorver diferentes tipos moleculares, de acordo com a dimensão dos poros e da molécula. Um exemplo do emprego de zeólita em reações fotoquímica enantiosseletiva é a reação de fotoeletrociclização da *o*-(2-metilbutil)-tropolona (esquema 1) formando os isômeros (1*S*, 5*R*)- e (1*R*, 5*S*)-1-(2-metil-butoxi)-biciclo[3.2.0]hepta-3,6-dien-2-one **A** e **B**, respectivamente.



Esquema 1. Reação de fotoeletrociclização da *o*-(2-metilbutil)-tropolona.

Os complexos moleculares entre a *o*-(2-metilbutil)-(*S*)-tropolona e os indutores quirais, (\pm)-efedrina, dentro das zeólitas Y e NaY foram estudados com o método ONIOM (PBE1PBE/6-31G**: AM1). O complexo tropolona-($-$)-efedrina (Figura 1) é o mais estável dentro da cavidade da zeólita NaY, refletindo qualitativamente a mesma tendência dos resultados experimentais, que apresentam este complexo como responsável pelo maior excesso enantiomérico. Os efeitos do cátion Na^+ nesta complexação foram determinantes na estabilização das espécies envolvidas e demonstram a importância da presença deste cátion, e possivelmente a seletividade desta reação realizada em outras zeólitas MY, onde $M = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ e K^+ .

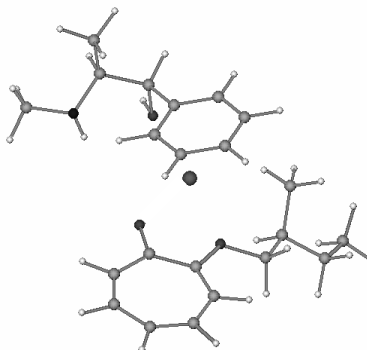


Figura 1. Complexo tropolona-($-$)-efedrina- Na^+ .

As estruturas otimizadas dentro da zeólita NaY possibilitaram ainda a previsão dos produtos da fotoeletrociclização da tropolona para cada indutor quiral. O complexo formado entre a tropolona e a (+)-efedrina tem maior probabilidade de formar o produto **A**, enquanto que a ($-$)-efedrina induz a formação do isômero **B** ilustrados no Esquema 1.

Os efeitos dos outros cátions presentes nas zeólitas LiY e KY estão sendo estudados com a metodologia estabelecida na tentativa de se estabelecer as origens da seletividade observada experimentalmente para estas diferentes zeólitas.

(CNPq, CAPES, RENAMI, PADCT, FINEP)

ESTUDO TEÓRICO QUÍMICO-QUÂNTICO DA INTERAÇÃO DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM DIBENZO-TIOFENO

Kelson M.T. Oliveira (PQ), Alexandre M. Alecrim (PG)*, Zuanny S. Jucá (PG), Reinaldo R.E. Garantizado (IC), Carlito S. Pedrosa (IC), Julio R. Iank (IC).

*Grupo de Química Teórica e Computacional, Departamento de Química – ICE. Universidade Federal do Amazonas. Av. Rodrigo O.J. Ramos 3000, Aleixo. 69083-250. Manaus-Amazonas. *alecrim_am@ufam.edu.-br*

Palavras-Chaves: *Dessulfurização, Dibenzotiofenos, Catálise*

Atualmente, a indústria petrolífera busca incessantemente reduzir a concentração dos poluentes presentes nos combustíveis derivados de petróleo devido a normas ambientais. Dentre os vários poluentes existentes nos derivados de petróleo a redução do teor de enxofre foi o que apresentou maior demanda tecnológica. A dificuldade em reduzir o teor de enxofre deve-se a forma como o enxofre se apresenta nos combustíveis, ele não está em sua forma elementar, mas sim como heteroátomo em alguns compostos orgânicos. Muitos desses compostos são facilmente dessulfurizados pelo processo de Hidrodessulfurização (HDS). O HDS é um processo catalítico que utiliza catálise suportada, tendo como catalisadores sulfetos metálicos. Existe uma classe de compostos orgânicos derivados do tiofeno, os dibenzotiofenos, que são extremamente refratários ao processo de hidrodessulfurização. Estes compostos apresentam o átomo de enxofre fechado em cadeias laterais, o que dificulta o processo de hidrodessulfurização. Muitos estudos teóricos e experimentais estão sendo realizados na tentativa de explicar os mecanismos reacionais do processo de dessulfurização, entender a relação entre a estrutura do catalisador e atividade catalítica, e propor novos catalisadores que possam remover os compostos refratários ao processo convencional. O presente estudo foi concebido para, utilizando as ferramentas de mecânica quântica molecular, avaliar as interações existentes entre os metais (M) da primeira e segunda séries de transição com a molécula dibenzotiofeno (DBT) que é a precursora dos derivados mais refratários. Utilizou-se o método *ab initio*, com o conjunto de bases 3-21G*, implementado pelo software Gaussian 98. O uso de modelo teórico mecânico-quântico, com abordagem *ab initio*, mostrou-se satisfatório na modelagem do sistema M-DBT, e permitiu verificar a existência de interações entre os metais da primeira e segunda séries de transição, possibilitando a proposta do estudo de novos metais como possíveis catalisadores no processo de dessulfurização de combustíveis de petróleo. Os dados estruturais obtidos, através da implementação do modelo escolhido, permitiram localizar espacialmente o átomo metálico em relação à molécula de DBT e avaliar as mudanças conformacionais ocorridas na molécula de DBT por influência do metal. Observou-se que, em alguns casos, o metal apresentou interação com os átomos de carbono do anel tiofênico, e em outros com o próprio átomo de enxofre. Não foram verificados quaisquer interações com os anéis benzênicos existentes na molécula. Os metais no estado fundamental, com exceção do Cd e do Zr, não apresentaram grandes modificações de distribuição de carga quando comparadas com a molécula de DBT e, portanto, apresentaram fraquíssimas interações com o sistema molecular. A análise conjunta dos dados estruturais e eletrônicos também confirmou que alguns metais da primeira e segunda séries de transição interagem de forma significativa com a molécula de DBT, com dois tipos de interação distintos: interação com o átomo de enxofre presente na molécula e interação com o sistema tiofênico. Os metais que apresentaram interação com o átomo de enxofre foram respectivamente Co^{1+} , Cu^{1+} , Pd^{4+} e o Cd^{2+} . Por sua vez, os metais que apresentaram interação com o anel tiofênico foram, respectivamente, Sc^{3+} , Cu^{3+} , Zn^{2+} , Y^{3+} , Zr^0 , Pd^0 , Pd^{1+} e o Cd^{1+} . Entre estes é merecedor de destaque o Sc^{3+} e o Cobre III por apresentarem as interações mais fortes, tanto em nível estrutural como eletrônico. Com base nos resultados obtidos pode-se afirmar que a utilização do Pd^{4+} e do Cd^{2+} como catalisadores no processo de dessulfurização pode ser promissora, e o estudo mais aprofundado deles merece maior atenção, tanto teórica como experimental. Uma vez que, a interação deles se dá com o átomo de enxofre. O Sc^{3+} , Cu^{3+} também podem ser vistos como potenciais catalisadores para a o processo de dessulfurização, possivelmente em uma rota diferente do processo de HDS convencional, uma vez que, a interação dos mesmos se dá com o sistema tiofênico e não com o átomo de enxofre, como tradicionalmente aceito.

(CNPq - FAPEAM)

ESTUDO Ab INITIO DA INTERAÇÃO DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM DERIVADOS DE DIBENZOTIOFENO

Kelson M.T. Oliveira (PQ)*, Alexandre M. Alecrim (PG), Zuanny S. Jucá (PG), Reinaldo R.E. Garantizado (IC), Carlito S. Pedrosa (IC), Julio R. Iank (IC).

*Grupo de Química Teórica e Computacional, Departamento de Química – ICE. Universidade Federal do Amazonas. Av. Rodrigo O.J. Ramos 3000, Aleixo. 69083-250. Manaus-Amazonas. *kelsonmota@ufam.edu.-br*

Palavras-Chaves: *Dessulfurização, 4,6-dimetil-dibenzotiofeno, 4-metil-dibenzotiofeno*

A busca por combustíveis com menor teor de poluentes tem sido alvo de intensa corrida tecnológica, em especial, quanto ao teor de enxofre, principal responsável pela emissão de óxidos de enxofre, componentes essenciais para a formação da chuva ácida. A hidrodessulfurização profunda (HDS) é um dos métodos mais utilizados na purificação do petróleo. Esta técnica utilizar catalisadores para remoção do enxofre. Todavia, há alguns derivados de enxofre que são extremamente difíceis de serem retirados, especificamente o 4,6-dimetil--dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) e o 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT), compostos com alto peso molecular e que contém o enxofre impedido por cadeias laterais, sendo ambos refratários aos processos de dessulfurização mais severos que existem. O caminho reacional da molécula 4,6-DMDBT na presença de diversos tipos de catalisadores tem sido alvo de estudos experimentais e teóricos e grande esforço tem sido devotado para estabelecer relacionamentos fundamentais entre a estrutura do catalisador e a sua reatividade frente a diferentes moléculas. Atualmente, cálculos DFT e Ab Initio têm sido utilizados como suporte na compreensão do mecanismo de adsorção catalítica que ocorre entre os metais de transição e os átomos de enxofre. Estes modelos têm buscado descrever a interação do átomo de enxofre com o catalisador. Porém, tais estudos não são conclusivos e novas abordagens teóricas se fazem necessárias, a fim de investigar com precisão a interação dos sítios metálicos com as moléculas 4,6-DMDBT, e especialmente com os átomos de enxofre, possibilitando o entendimento das estruturas presentes na catálise e o desenvolvimento de novos catalisadores mais eficazes para a indústria de petróleo. Este trabalho foi elaborado pela necessidade do uso de modelos teóricos explicativos concernentes ao processo catalítico, visando apontar os melhores metais de transição com atividade catalítica de adsorção frente ao 4,6-DMDBT e ao 4-MDBT. Para tanto adotou-se uma abordagem teórica, em nível Hartree-Fock ab initio, com o conjunto de funções de base 3-21G*, através do programa Gaussian 03W, em plataforma PC-Pentium IV. As moléculas base foram modeladas e otimizadas, calculou-se suas propriedades estruturais e eletrônicas. A estratégia, numa primeira etapa, consistiu em induzir uma interação forçada do átomo de enxofre dos derivados de DBT com átomos metálicos selecionados da primeira e segunda séries de transição e observar em que grau esta interação ocorreria. Foram analisados dados estruturais e eletrônicos, restritos especificamente ao anel tiofênico e às metilas, para caracterizar o grau de interação que os metais apresentaram com as moléculas. O uso do modelo mostrou-se satisfatório para observação de interações específicas entre espécies atômicas da primeira e segunda séries de transição e a moléculas derivadas do DBT. Os resultados mostraram que poucos metais reagiram com o anel tiofênico e em especial com o enxofre, destacando-se o Paládio no seu estado de oxidação IV e o Ítrio (III) com o 4,6-DMDBT. Possivelmente devido a efeito estérico dos grupos metila, esta interação foi dificultada quando comparado aos dados obtidos apenas com a molécula de DBT. As espécies metálicas da primeira série de transição que melhor interagiram com a molécula de 4-MDBT foram o Sc³⁺, o Co¹⁺, Cu²⁺ e o Cu³⁺. Com a espécie metálica do escândio foram percebidas grandes modificações na estrutura da molécula, e foi observada transferência de carga relativamente alta do sistema tiofênico e a participação de orbitais metálicos na formação de orbitais moleculares ligantes, incluindo interação razoavelmente forte com o átomo de enxofre.

(CNPq - FAPEAM)

Adoniel W. S. Antunes¹ (IC), Patrícia R. P. Barreto^{1,2} (PQ), and Ricardo Gargano¹ (PQ)
 e-mail: adoniel_welder@yahoo.com.br

¹Instituto de Física, Universidade Brasília, CP04455,
 Brasília, DF, CEP 70919-970, Brazil

²Laboratório Associado de Plasma – LAP,
 Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE/MCT, CP515,

São José dos Campos, SP, CEP 12247-970, Brazil

KEY WORDS: nitrogen trifluoride, transition state theory, rate constant.

During the growth of boron nitride films used as a reactant $\text{BF}_3/\text{N}_2/\text{H}_2$ ^{1,2} it was observed a preferential etching of the hBN, instead of cBN. In the order to increase the etching rate of hBN and to improve the cBN stabilization several experiments were carried out including NF_3 in the gas phase and it was demonstrated that the etching rate of hBN increases with the NF_3 gas flux³. Previous knowledge of the chemical processes which are involved in such growth and controls the synthesis of either hexagonal or cubic boron nitride phases from the vapor phase is highly recommended to optimize the boron nitride growth conditions and improve the quality of these films, so a kinetic and surface mechanism was proposed and developed by one of us³. The kinetic part of the mechanism has a high number of reactions to be studied, and some of them are the reaction among the primary reactants, as reaction $\text{NF}_3 + \text{H}$, since using a arcjet experiment, the initial gas phase is composed by $\text{N}_2/\text{N}/\text{H}_2/\text{H}/\text{BF}_3$ and NF_3 . The rate constants were calculated using transition state theory (TST) with the Wigner tunneling correction by our own code^{4,5} over the temperature range of 200 – 4000 K and were written down in the Arrhenius form. The geometries and frequencies of reactants, products and saddle point were determined using the GAUSSIAN98 program at MP2/6-311++G(p,d) level and using these geometries the energies were improved at QCISD(T)/6-311++G(p,d) and QCISD(T)/cc-PVDZ levels. To determine the calculated level and basis sets of the energies, we calculated the heat of reaction and compared them with the one determined using the heat of formation of reactants products. The best level in this case was QCISD(T)/cc-PVDZ, and the rate constant in the Arrhenius form is $k = 4.068 \times 10^{10} T^{1.3265} \exp(-16263/RT)$. The rate constants were compared with the theoretical reference⁶ and is in figure 1. The classical potential energy (V_{MEP}) and the ground-state vibrationally adiabatic potential energy (V_a^{G}) along the MEP as a function of the reaction coordinate are plotted in figure 2. (CENAPAD, FINATEC)

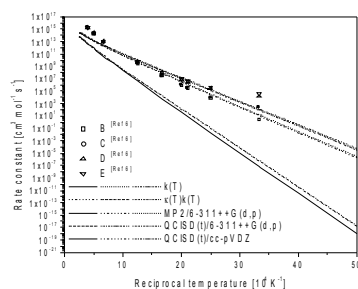


Figure 1: Arrhenius Plot of k against reciprocal temperature in the range of 200 – 4000K.

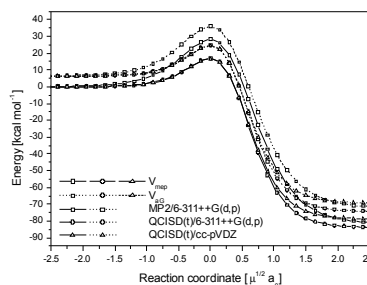


Figure 2: classical potential energy (V_{MEP}) and the ground-state vibrationally adiabatic potential energy (V_a^{G}) as a function of reaction coordinate.

Reference

1. W. Kalss, R. Haubner and B. Lux, *Diamond and Related Materials*, 7, 369, 1998
2. S. Matsumoto and W. Zhang, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 11, 1, 2001.
3. P. R. P. Barreto, A. E. Kull, and M. A. Cappelli. *Kinetic and surface mechanisms to growth of hexagonal boron nitride*. In A. Kumar, W.J. Meng, Y-T. Cheng, J. Zabinski, G.L. Doll, and S. Veprek, editors, *Surface Engineering 2002 and Synthesis, Characterization and Applications*, number 750 in 2002 FALL MEETING PROCEEDINGS, page Y5.13, Warrendale, 2002. Materials Research Society.
4. P. R. P. Barreto, A.F.A. Vilela, R.Gargano, *J. Mol. Struct. - Theochem*, 639, 167, 2003.
5. P. R. P. Barreto, A. F. A. Vilela, R. Gargano, *Int. J. Quantum Chem.* 103, 685, 2005.
6. H.-W. Yin , et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 5093, 2000.

Alessandra F. A. Vilela¹ (PQ), Simone S. Ramalho¹ (PG), Ricardo Gargano¹ (PQ), and Patrícia R. P. Barreto^{1,2} (PQ)
 alevilela2002@yahoo.com.br

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, CEP 70919-970 Brasília – DF.

²Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE/MCT, CP515, CEP 12247-970, São José dos Campos, SP.

KEY WORDS: tst theory, BF_3+B reaction, rate constants.

In the past few years, there has been an enormous interest in the growth of boron nitride thin films, because of their great applicability in various technology fields. Boron nitride has different allotropes as carbon, the most common of them are the hexagonal (hBN), similar to graphite, and cubic (cBN) phases, similar to diamond. Boron nitride films can be growth or by Chemical Vapour Deposition (CVD) or by Physical Vapour Deposition (PVD), technique, but normally these films have low cBN/hBN ratio and high internal stress that make these films useless. Previous knowledge of the chemical processes involved in such growth and that controls the synthesis of either hexagonal or cubic boron nitride phases from the vapor phase is highly recommended to optimize the boron nitride growth conditions and improve the quality of these films.

A mechanism related to surface and kinetic of reactions involved in the chemical route of boron nitride growth was proposed and developed by P.R.P. Barreto. This mechanism has a high number of reactions to be studied, in this work is presented some theoretical results obtained from *ab initio* calculations performed for $\text{BF}_3 + \text{B} \rightarrow \text{BF}_2 + \text{BF}$ reaction. The rate constant have been computed for the title reaction over the temperature range of 200-4000K, using conventional transition state theory (TST), with two different tunneling corrections, Wigner and Eckart, and the minimum energy path (MEP) have also been computed. All accurate electronic structure calculation were performed using the Gaussian98 program at second-order Møller-Plesset (MP2) calculation with the 6-311G(d,p) and 6-311G(2d,2p) basis sets, to order to determine the geometries, frequencies and energies for reactants, structure transition and products. The length of the bond that is broken and formed increases by 13.98% and 58.41%, respectively, when compared with the equilibrium bond distance for reactant and products. According with the Hammond's postulated a exothermic reaction should be reactant like, as observed here. The *ab initio* reaction enthalpies, -7.95 and 10.47kcal/mol for 6-311G(d,p) and 6-311G(2d,2p), respectively, were compared with the one calculated based on the heat of formation of reactants and products, -7.22kcal/mol, in order to choose the best *ab initio* level. Figure 1(a) shows the potential energy as a function of the reaction coordinate, with (V_a^G) and without (V_{MEP}) the zero point energy correction, while fig. 1(b) plots the rate constant as a function of the reciprocal temperature, and in the in Arrhenius form with the Wigner Tunneling correction, it is $k_{\text{TST}}^W = 1.07 \times 10^8 T^{1.62} \exp(-173,02/RT)$.

(CNPq, CENAPAD-SP, FINATEC)

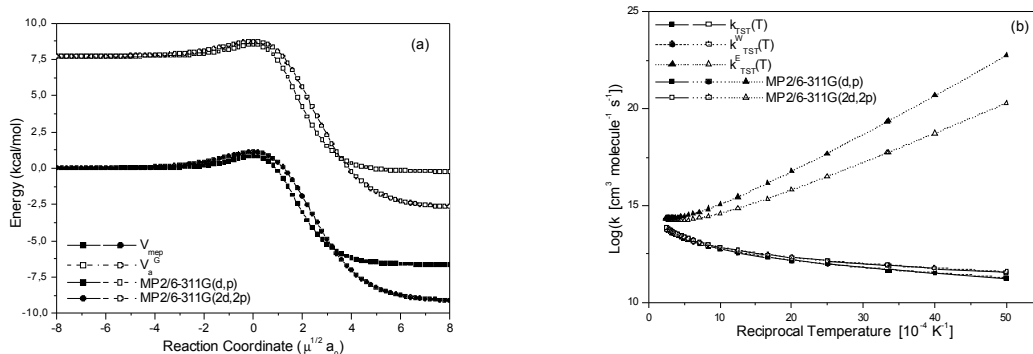


Figure 1: (a) MEP and (b) Rate constant of $\text{BF}_3+\text{B} \rightarrow \text{BF}_2+\text{BF}$ reaction

Vladir W. Ribas¹(PG), Leonardo T. Ueno¹ (PQ), 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 Fotônica - Instituto de Estudos Avançados – São José dos Campos – SP.

Palavras-chaves: *ab initio*, estados eletrônicos, moléculas BeAl, MgAl e CaAl .

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 da molécula MgAl.

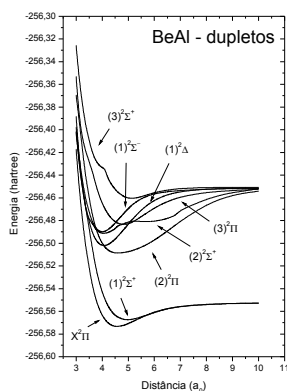
Este trabalho consiste em caracterizar os estados eletrônicos mais baixos de simetria duplete das moléculas isovalentes BeAl, MgAl e CaAl. Um total de oito estados eletrônicos foram caracterizados e se correlacionam com os dois primeiros canais de dissociação, ou seja, (Be, Mg, Ca) (¹S_g) + Al (²P_u) e (Be, Mg, Ca) (³P_u) + Al (²P_u). A caracterização destes estados eletrônicos foi realizada obtendo-se curvas de energia potencial, constantes espectroscópicas, funções momento de dipolo, funções momento de transição e níveis vibracionais.

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando o conjunto base cc-pVQZ de Dunning e o método MRCI. Para tal, os orbitais naturais médios dos oito estados duplete foram calculados utilizando o método CASSCF(5,8), e assim um único conjunto comum de orbitais moleculares foi usado nos cálculos das funções de onda MRCI geradas a partir das excitações simples e duplas do espaço de referência formado pelas configurações CASSCF.

Alguns estados eletrônicos são representados nas figuras abaixo e na tabela encontram-se os resultados de algumas constantes espectroscópicas dos dois primeiros estados eletrônicos.

Estado Eletrônico	Molécula	R _e (a ₀)	ω _e (cm ⁻¹)	D _e (eV)	T _e (eV)
X ² Π	BeAl	4,58	375,90	0,57	0,00
	MgAl	5,47	200,00	0,39	0,00
	CaAl	6,10	179,42	0,52	0,00
(1) ² Σ ⁺	BeAl	4,96	305,97	0,41	0,16
	MgAl	6,16	133,00	0,29	0,22
	CaAl	6,79	131,81	0,17	0,23

(FAPESP, CNPq, CENAPAD-SP)



Aline T. Bruni^{*(PQ)}, Rafael R. do Nascimento^(C), Mariane L. de Paiva^(C), Vitor B. Pereira Leite^(PQ)

Departamento de Física- IBILCE - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto - SP 15054-000, Brasil – atbruni@gmail.com

Palavras-Chaves: quimiometria, peptídeo, análise conformacional.

A determinação estrutural de moléculas desempenha um papel fundamental em ciência moderna. A dificuldade da determinação conformacional de uma molécula aumenta dramaticamente com o seu tamanho e graus de liberdade envolvidos. Em trabalho anterior (A.T. Bruni et al, *J. Comput. Chem*, 23, 222 (2002)) introduzimos uma metodologia baseada em abordagens de quimiometria para controlar a explosão combinatória na análise conformacional sistemática. Neste trabalho esta metodologia será testada na determinação estrutural do peptídeo IAN, escolhido por ser o menor peptídeo que pode formar uma volta de hélice completa. Para realizar a busca conformacional, uma série de configurações deve ser gerada por rotação sistemática em torno das ligações simples, entre 0° e 360°. O número de conformações é dado por:

$$\text{Número de Conformações} = s^N, \quad (1)$$

onde N é o número de ângulos com rotação livre, s é o número de passos, dados por $360^\circ/\theta_i$, com θ_i sendo o incremento para o ângulo i . O número de conformações aumenta exponencialmente com o número de ligações que têm rotação livre. A explosão combinatória é o maior problema envolvido na busca sistemática. O procedimento para avaliar a superfície de energia potencial (PES- Potential Energy Surface) referente ao peptídeo IAN foi dividida em duas partes: na primeira delas, rotações foram feitas em pares de ângulos e o número de conformações é então dado por

$$\text{Número de conformações} = s^2 \frac{N(N-1)}{2}, \quad (2)$$

onde s tem a mesma definição da eq. (1). O número de conformações provenientes na eq. (1) aumenta exponencialmente com o número de ligações com rotação livre, enquanto que o número de conformações obtidas via eq.(2) aumenta quadraticamente com N . Após o primeiro cálculo da superfície de energia para cada par de ângulos, a técnica de análise de componentes principais (PCA - *Principal Component Analysis*,) é utilizada para encontrar as conformações de mais baixa energia. Foi conduzida uma permutação cíclica nos dados e a forma da matriz permite que o espaço conformacional seja completamente mapeado. O objetivo é verificar qual é a extensão em que se pode fazer a aproximação de rotação em pares de ângulos sem que ocorra perda de informação. Não é esperada grande influência conformacional se são escolhidos, como componentes dos pares, ângulos localizados nas extremidades de um peptídeo com tamanho considerável. Assim, é de essencial importância que o limite do método avaliado, sob pena de não se conseguir explorar o espaço conformacional de maneira adequada. Na segunda abordagem, a análise está sendo conduzida através da matriz completa, na qual o número de conformações segue a eq.(1). Neste caso, deseja-se mostrar como a quimiometria é útil em tratar um sistema com muitos dados, impossível de ser avaliado somente com o auxílio de técnicas univariadas. A PCA será aplicada sobre esta matriz de dados, para selecionar as regiões contendo os pontos de mínima energia que serão subsequentelemente refinadas. O processo é repetido até que a dimensão do sistema seja suficientemente reduzida a fim de fornecer o resultado esperado. As duas metodologias estão sendo comparadas para a avaliação de qual método é o mais adequado para resolver o problema de busca conformacional do peptídeo IAN. Nas duas abordagens as conformações foram geradas e as respectivas energias calculadas pelo método semi-empírico AM1 implementado no programa Gaussian 98. O incremento de ângulo inicial foi de 20°. No método por pares foram encontrados 11664 pontos e no método total 2×10^{11} . Resultados parciais indicam que a abordagem por pares de ângulos pode ser feita sem perda de informações quando se combinam até cinco ângulos consecutivos. No entanto, uma série de testes ainda está em andamento para confirmar este resultado.

A DFT Study of S_N2 Reaction Mechanism in Heterocyclic Hydrogen Complexes through the AIM Theory and Solvent Effect Simulation

Boaz G. Oliveira¹(PQ), Regiane C. M. U. de Araújo¹(PQ), Antônio B. Carvalho¹(PQ), Marcelo Z. Hernandez²(PQ), Mozart N. Ramos³(PQ).

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58036-300, João Pessoa (PB)

²Departamento de Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-521, Recife (PE)

³Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50739-901, Recife (PE).

Corresponding author: b3lyp@walla.com (✉)

Palavras-Chaves: *Heterocyclic, AIM, AGOA*

We present a theoretical proof at the B3LYP/6-311++G(d,p) calculation level of interactions existent in C_s heterocyclics hydrogen bond complexes C_nH_mY-HX with n = 2, m = 4 or 5, Y = O or N and X = F, CN, NC or CCH. Structural, energetic and vibrational harmonic spectrum data and mainly the topological study of the electronic density within the frame of the theory of Atoms in Molecules (AIM), which is defined in terms of

Laplacian of the electron density $\nabla^2\rho(\mathbf{r},\mathbf{x})$. The form of the Laplacian determines the regions of space wherein electronic charge in the valence shell is locally concentrated and depleted, characterizing the hydrogen bond formation, as well as bonded electron pairs in the electronic structure. In the heterocyclic

compounds, the variation of electronic charge $\rho(\mathbf{r},\mathbf{x})$ and its Laplacian indicate a strain-ring relaxation of the C₂H₄O-HX and C₂H₅N-HX complexes in referring to the CO and CN bonds. This fact corroborate with a S_N2 mechanism, called Acid Catalyze Open Ring reaction (ACOR) type, which occur with salvation of water molecules in the methyl groups of the C₂H₄O and C₂H₅N rings, and the fluoride acid actuate only as a catalytic specie. Thus, the correct description of reaction mechanism involving heterocyclics hydrogen complexes, C_nH_mY-HF, through the Molecular Electrostatic Potential (MEP) to characterize hydration clusters simulating the solvent effect has well demonstrated. This procedure was made by AGOA methodology, which use the electrostatic potential of the solute to determination the solute-solvent interaction hydration energy $\Delta E^{HYDRA-CORR}$. For the heterocyclics hydrogen complexes C_nH_mY-HF, the S_N2 ACOR reaction mechanism was demonstrated with entirely agreement in comparison at experimental observation with hydration energies $\Delta E^{HYDRA-CORR}$ be significantly high, in order to -292 kJ mol⁻¹ and -364,6 kJ mol⁻¹ for the hydrogen complexes C₂H₄O-HF and C₂H₅N-HF, respectively.

CAPES

AB INITIO AND SEMIEMPIRICAL SPECTRA OF COMPOUNDS USED IN PHOTODYNAMIC THERAPY (PDT)

Cristina Ap. Setúbal (PG)* and Joaquim D. Da Motta Neto (PQ). setubal@quimica.ufpr.br

Department of Chemistry, P. O. Box 19081, University of Paraná (UFPR), Curitiba, PR 81531-990, Brazil.

Palavras-Chave: photodynamic therapy, absorption spectra, porphyrins

The Photodynamic Therapy (PDT) is one of the alternatives to cancer treatment and recently has received a lot of attention. In this protocol three components are combined to induce the tumour destruction: a photosensitizer, light and oxygen. The photosensitizer is activated by light and the major product of reaction is the singlet oxygen, it reacts with the tumour tissue and causes the tumour necrosis.[1-3]

A good photosensitizer must to present strong absorption intensity in the range of interest ($\lambda_{\text{m\acute{a}x}} \geq 650$ nm), high solubility in water and selectivity for the tumour tissue. The most of photosensitizers are macrocyclic compounds like porphyrins and phtalocyanines [1-3]. In this work we report results of *ab initio* and semiempirical calculations on the electronic structures of chlorins, bacteriochlorins, tetrakis-hidroxyphenylporphyrins, naphtalocyanines, phtalocyanines, tetrakis-phenylporphyrins, Zn^{II} etiopurpurin, MACE and BPDMA.

In the semiempirical calculations the geometries have been optimized using the AM1, model of Dewar and coworkers [4], and PM3. The *ab initio* geometries have been optimized in DFT level with 6-31G* using B3LYP [7-9] and the absorption spectra have been calculated with the INDO/S technique as suggested by Zerner and coworkers [5-6] for all geometries. Semiempirical AM1 and PM3 geometry optimizations favor bent structure of the macrocycles. A high level (e.g. 6-31G*) geometry optimization yields a plane macrocycle, and both the INDO/S and the *ab initio* CIS spectrum match the experimental spectrum.

The aim of this work is build a correlation with the photophysical data (quantum yields for the triplet state, oscillator strength and calculated wavelengths) and biological and spectroscopic data (dosage of irradiation, tumour necrosis, molar absorptivity and wavelengths of absorption spectrum). Our results of semiempirical calculations for the phtalocyanines were very promising and the first results of *ab initio* calculations in porphyrins were in agreement to experimental values, We now intend to carry out a search for new, more effective drugs for use in PDT.

[1] J.C.M. Stewart, Curr. Opin. Invest. Drugs 2(12), 1279-1289 (1993).

[2] R. Bonnet, Chem. Soc. Rev. 24, 19-33 (1995).

[3] M. Ochsner, Arzneim.-Forsch. Drug Res. 47(II)(11), 1185-1194 (1997).

[4] M.J. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy and J.J. Stewart, JACS 107(13), 3902-3909 (1985).

[5] J.E. Ridley and M.C. Zerner, Theoretica Chim. Acta (Berlin) 32, 111-134 (1973).

[6] M.C. Zerner, G. Loew, R. Kirchner and U. Mueller-Westerhoff, JACS 102(2), 589-599 (1980).

[7] A.D. Becke, Physical Reviews 38, 3098 (1988).

[8] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 88, 2537 (1988).

[9] J.D. Terdew, Physical Reviews 33, 8822 (1986).

Maria A. Moraes Cordeiro (PQ), Antonio R. S. A. Bosso (PG) e João M. M. Cordeiro (PQ).

Departamento de Física e Química – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP. cordeiro@dfq-feis.unesp.br

PALAVRAS CHAVES: N-metilformamida, pontes de hidrogênio, ligação peptídica.

A molécula de N-metilformamida tem sido amplamente utilizada como protótipo para estudo de peptídeos e proteínas por apresentar a estrutura $O = C - NH$, característica desse tipo de biomoléculas. NMF na fase líquida forma entre suas moléculas pontes de hidrogênio com a estrutura $C = O \cdots H - N$, as mesmas que desempenham um papel importantíssimo na estabilização da estrutura intramolecular de proteínas. Além disso também apresentam pontes de hidrogênio fracas $C - H \cdots O = C$, as quais, conforme tem sido amplamente relatado, também são de grande importância na estabilização desses sistemas.¹ NMF apresenta dois isômeros, um com o hidrogênio amínico cis ao oxigênio da carbonila e outro com esse mesmo hidrogênio trans a esse oxigênio. Em condições normais no líquido a população do isômero trans é de 94% das moléculas. Estudos anteriores mostraram que na fase gasosa, porém, o isômero cis é o mais estável.² Neste trabalho procuramos aprofundar a compreensão de porque há essa inversão na estabilidade molecular entre o líquido e o gás, particularmente no que diz respeito à influência das pontes de hidrogênio na organização de curto alcance das moléculas e da influência dos vizinhos na estabilidade. Mecânica molecular a nível MM2 tem sido utilizada por nós no estudo deste tipo de fenômeno. Em particular o campo de força MM2 tem se mostrado bastante competente para delinear a geometria de espécies supramoleculares em meio líquido.³ Os resultados obtidos apontam para uma forte influência do meio na estabilidade da forma trans na fase líquida. Moléculas na forma cis dão origem a dímeros cíclicos que são mais estáveis do que os dímeros abertos formados pelas moléculas na forma trans. Todavia, as moléculas trans permitem a formação de cadeias moleculares lineares que são muito mais estáveis do que os dímeros. Neste caso há uma orientação tipo cabeça-cauda do momento de dipolo molecular. Resultados anteriores mostraram que NMF líquida é preponderantemente formada por cadeias de moléculas.⁴ Os resultados do presente trabalho mostram que as cadeias apresentam uma incipiente estrutura helicoidal, o que seria o precursor dessa estrutura verificada no estado sólido.⁵ Ainda neste tipo de isômero a interação intermolecular permite a participação das pontes de hidrogênio fracas o que contribui para maior estabilidade molecular. Este tipo de ponte de hidrogênio pode ser responsável por até 20% da energia de estabilização intermolecular. Em conclusão pode-se inferir que a maior estabilização de moléculas de NMF na forma trans se deve à maior estabilização das espécies que se formam em meio líquido, preponderantemente cadeias moleculares lineares, bastante mais estáveis do que dímeros cíclicos, que se formam entre moléculas na forma cis.

(1) Desiraju, G.R., Steiner, T., *The weak hydrogen bond*, Oxford University Press, Oxford, 1999

(2) Fantoni, A.C., Caminati, W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92** (1996) 343

(3) Cordeiro, J.M.M., *Int. J. Quant. Chem.*, **65** (1997) 709

(4) Neufeind, J., Chieux, P., Zeidler, M.D., *Mol. Phys.*, **76** (1992) 143

(5) Bour, P., Tam, C.N., Sopková, J., Trouw, F.R., *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 351

Leonardo T. Ueno¹(PQ), Francisco B. C. Machado¹(PQ),
Arnaldo D. P. Júnior²(PQ), Luiz R. Marim²(PG). tsuyoshi@ita.br

¹Departamento de Química - Instituto Tecnológico de Aeronáutica - São José dos Campos – SP

²Departamento de Física - Instituto Tecnológico de Aeronáutica - São José dos Campos – SP.

“PALAVRAS CHAVES”: interação de configuração, moléculas diatômicas, GeSi, GeC.

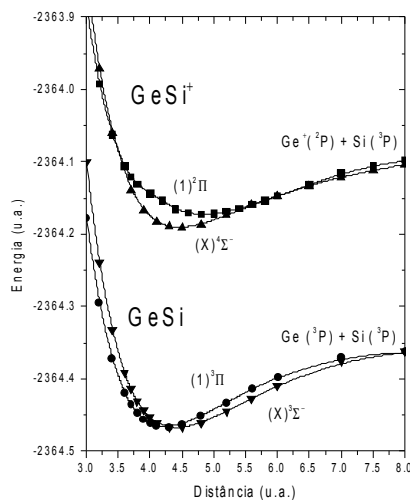
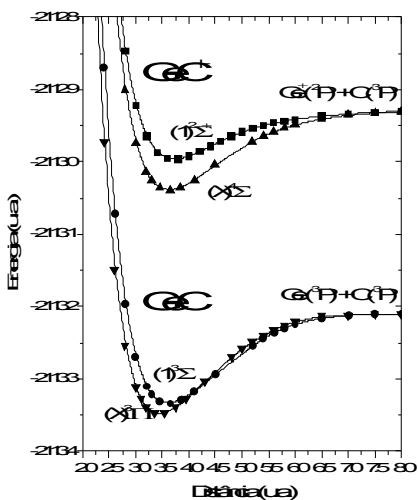
O estudo de moléculas contendo Ge, Si e C é importante por causa de sua potencial aplicação em semicondutores, em processos de crescimento de superfícies, além da possível existência no espaço interestelar. O estudo das moléculas diatômicas GeSi e GeC pode fornecer parâmetros importantes para a compreensão das aplicações acima.

Neste trabalho procuramos fazer uma descrição detalhada dos dois estados eletrônicos mais estáveis das espécies GeSi, GeSi⁺, GeC e GeC⁺. Foram obtidas curvas de energia potencial, momento de dipolo, distâncias de equilíbrio, energias de dissociação e transição e potenciais de ionização.

Em todas as espécies realizamos inicialmente um cálculo do tipo CASSCF com oito elétrons no espaço ativo representado por (4A₁ 2B₁ 2B₂ 0A₂), seguido de um cálculo do tipo MRSDCI. As configurações de referência utilizadas no MRSDCI foram as geradas pelo CASSCF. Os elétrons do caroço foram mantidos congelados em todos os níveis de cálculo e a base atômica utilizada foi a aug-cc-pVQZ de Dunning.

Alguns dados obtidos estão na tabela abaixo. Com relação à molécula GeSi, obtivemos valores de potencial de ionização de 7,52 e 7,47 eV para os processos (X)³. →(X)⁴. e (1)³. →(X)⁴., respectivamente. Para a molécula GeC obtivemos 8,40 e 8,01 eV para os processos (X)³. →(X)⁴ e (1)³. →(X)⁴., respectivamente.

		Re (Å)	Te (eV)	De (eV)
GeC	(X) ³	1,825		3,771
	(1) ³	1,910	0,391	3,360
GeC ⁺	(X) ⁴	1,921		3,083
	(1) ²	1,967	1,173	1,910
GeSi	(X) ³	2,340		2,928
	(1) ³	2,246	0,045	2,911
GeSi ⁺	(X) ⁴	2,357		3,136
	(1) ²	2,539	0,501	2,640



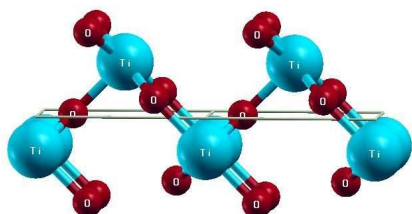
(FAPESP, CNPq, CENAPAD-SP)

Gustavo. F. Nóbrega¹ (IC), Fernanda. C. Fernandes¹ (IC), Momotaro Imaizumi¹ (PQ), Crlton A. Taft² (PQ), Julio. R. Sambrano¹ (PQ)

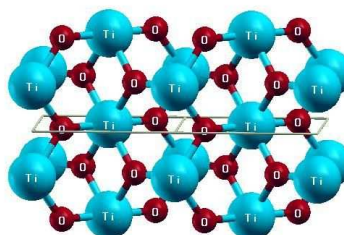
1. Universidade Estadual Paulista, Grupo de Modelagem e Simulação Molecular , Bauru, SP, 17033-360, Brasil.

2. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CBPF, Rio de Janeiro, 22290-180, Brasil

O dióxido de titânio (TiO_2), pode ser encontrado na natureza em três fases fundamentais: rutila (tetragonal), anatase (tetragonal) e brokita (ortorrômbica). A rutila é a fase mais abundante, enquanto a anatase e a brokita são consideradas menos densas e menos estáveis. O TiO_2 apresenta interessantes propriedades elétricas, magnéticas e catalisadoras, onde podemos destacar as principais aplicações: células solares, catalisadores, capacitores, sensores e dispositivos ópticos. Estas aplicações justificam cada vez mais a necessidade de uma melhor compreensão dos mecanismos responsáveis pelas propriedades desta cerâmica. Neste sentido, realizou-se um estudo mecânico-quântico utilizou-se o programa CRYSTAL03, aplicando a teoria DFT com o funcional híbrido B3LYP nas simulações das superfícies (100) e (001) em fase rutilo do TiO_2 . A célula unitária deste óxido é caracterizada por dois parâmetros de rede, a e c e um parâmetro interno u associado com a posição do átomo de oxigênio. O processo teórico inicia-se com a minimização da energia total da célula unitária com relação aos parâmetros de rede e parâmetro interno u . Os parâmetros obtidos foram: $a = 4,64 \text{ \AA}$, $c = 2,9683 \text{ \AA}$ e $u = 0,3050 \text{ \AA}$. Calcularam-se os valores para o *Bulk modulus*, $B = 200.07$ ($B_{exp} = 211,00$) Gpa, e $B' = 4$ ($B'_{exp} = 6,5$), que é valor da derivada primeira com relação ao volume. Os valores de B' foram obtidos calculando-se os valores de energia da célula unitária em função do volume e ajustados mediante a equação de estado de terceira ordem de Birch-Murnaghan. A partir da estrutura otimizada, construíram-se duas estruturas periódicas (bi-dimensionais), otimizando todas as posições atômicas em ambas as superfícies. Os resultados são analisados, comparados e discutidos em termos de energia superficial, gap de energia, estrutura de bandas, densidade de estados, Cargas de Mulliken e mapas de densidade eletrônica. (FAPESP,CNPq/PIBIC)



TiO_2 (100) – 7 camadas



TiO_2 (001) – 5 camadas

Sidiny D. Silva Jr.¹ (IC), Patrícia R. P. Barreto^{1,2} (PQ), and Ricardo Gargano¹ (PQ)
 e-mail: sidinyjr@alunos.fis.unb.br

¹Instituto de Física, Universidade Brasília, CP04455, Brasília, DF, CEP 70919-970, Brazil

²Laboratório Associado de Plasma – LAP,

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE/MCT, CP515, São José dos Campos, SP, CEP 12247-970, Brazil

KEY WORDS: nitrogen trifluoride, transition state theory, rate constant.

In this work we discuss the transition state (TS), rate constant and minimum energy path (MEP) of reaction $\text{NF}_3 + \text{B} = \text{NF}_2 + \text{BF}$. The geometries, frequencies of reactants, products and transition state were optimized using the GAUSSIAN98 program at second-order Møller-Plesset (MP2) calculation with different basis sets. Figure 1 shows the optimized TS, the interatomic distance for the bond that is breaking and forming increases by 9.83% and 74.70% as the TS is reactant like we should expect an exothermic reaction, according to Hammond's postulate¹. The heat of reaction calculated based on the reactants and products heat of formation is $-117.15 \text{ kcal mol}^{-1}$. Table 1 compares the energies of reactants, products, TS, forward and reverse barrier and heat of reaction calculated at different basis sets. According to the heat of reaction obtained using the experimental heat of formation, the best basis sets is cc-pVDZ. The rate constants were calculated using transition state theory (TST) with the Wigner tunneling correction by our own code^{4,5} over the temperature range of 200 – 4000 K and are written down in the Arrhenius form, as $k^{\text{TSTW}} = 8.193 \times 10^7 \text{ T}^{1.9114} \exp(-3006.7/RT)$. The rate constants were presented in figure 2. The classical potential energy (V_{MEP}) and the ground-state vibrationally adiabatic potential energy (V_a^{G}) along the MEP as a function of the reaction coordinate are plotted in figure 3. (CENAPAD, FINATEC)

Basis set	Reactants [hartree]	TS [hartree]	Products [hartree]	V_f [kcal/mo l]	V_r [kcal/mo l]	DH [kcal/mol]
MP2/6-31G(d)	-377,78624 55	-377,78220 54	-377,97803 62	2,54	122,89	-120,35
MP2/6-311G (d)	-377,99654 98	-377,98893 72	-378,19171 14	4,78	127,24	-122,47
MP2/6-311+G (d)	-378,01733 92	-378,01136 07	-378,21056 91	3,76	125,01	-121,25
MP2/6-311+G (df)	-378,11994 83	-378,11387 65	-378,31926 12	3,81	128,88	-125,07
cc-pVDZ	-377,85694 21	-377,84903 52	-378,04667 82	4,96	124,02	-119,06
cc-pVTZ	-378,21928 86	-378,21626 01	-378,41473 95	1,90	124,55	-122,65
$D_f H^{\circ}(0\text{K})^{2,3}$	105,97		-11,18			-117,15

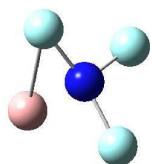


Figure 1: Transition State for reaction $\text{NF}_3 + \text{B} = \text{NF}_2 + \text{BF}$

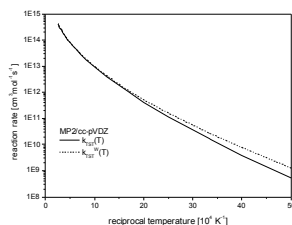


Figure 2: Arrhenius Plot of k against reciprocal temperature in the range of 200 – 4000K.

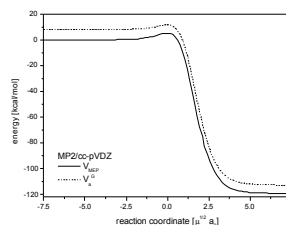


Figure 3: classical potential energy (V_{MEP}) and the ground-state vibrationally adiabatic potential energy (V_a^{G}) as a function of reaction coordinate.

Reference

1. G. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 334, 1955.
2. M. W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, monograph 9, 1998.
3. E. Storm, B. J. Muller, *J. Phys. Chem.*, 81, 318, 1977.
4. P. R. P. Barreto, A.F.A. Vilela, R.Gargano, *J. Mol. Struct. - Theochem*, 639, 167, 2003.
5. P. R. P. Barreto, A. F. A. Vilela, R. Gargano, *Int. J. Quantum Chem.* 103, 685, 2005.

FUNÇÕES DE ONDA CAS/MRDCI NO CÁLCULO DA FORÇA DO OSCILADOR GENERALIZADA PARA A TRANSIÇÃO LBH NO N₂

Tiago Giannerini^{1,3} (PG), Itamar Borges Jr² (PQ) e Eduardo Hollauer³ (PQ).
 edu@kabir.gqt.uff.br

¹ Centro Federal de Educação Tecnológica de Química de Nilópolis – Unil – RJ

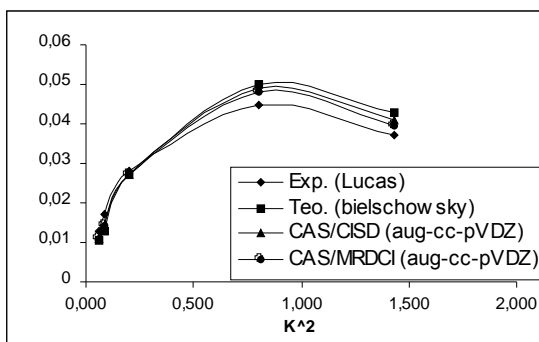
² Departamento de Química, Instituto Militar de Engenharia

³ Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense

PALAVRAS-CHAVES: FORÇA DO OSCILADOR GENERALIZADA, CÁLCULOS AB INITIO, N₂.

Enquanto experimentos de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EPEE) em fase gasosa avançam com o estudo de moléculas de grande porte e complexos metálicos, o cálculo teórico da força do oscilador generalizada (FOG) vem sendo empregado apenas para átomos e pequenas moléculas compostas de átomos leves. Esta discrepância possui dois principais motivos: (a) a FOG é muito sensível à escolha das funções de base e ao tratamento da correlação eletrônica, o que leva a necessidade de funções de onda altamente correlacionadas, e (b) à necessidade de calcular a intensidade de espalhamento em todas as possíveis orientações moleculares (média rotacional). A soma destes elementos gera uma grande demanda computacional. De modo a minimizar os custos computacionais deste problema, foi desenvolvido em nosso grupo um novo programa computacional, Eht, no qual a média rotacional é feita, dentro da primeira aproximação de Born (PAB), através de uma matriz densidade de transição gerada a partir de funções de onda CI gerais para os estados fundamental e excitados, representados, ou não, com orbitais ortogonais.

Na primeira avaliação de desempenho do programa analisamos a bem estudada banda Lyman-Birge-Hopfield (LBH) do nitrogênio molecular, definida pela transição $a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$, que é proibida pelas regras de seleção de dipolo elétrico. Para este sistema foram realizados cálculos da FOG empregando diversos tipos de funções de onda, HF, CISD, MRDCI, CAS/CISD e CAS/MRDCI, com três conjuntos de funções de base distintos. Analisamos o efeito de relaxação realizando cálculos tanto com orbitais ortogonais baseados no estado fundamental (utilizando orbitais MVOs), e no estado CAS médio (*state average*) como também orbitais específicos de cada um dos estados envolvidos (*state-specific orbitals*).



A figura ao lado mostra a importância da correlação eletrônica nos cálculos da FOG. Na curva inferior estão os resultados experimentais obtidos por Lucas [1984]. Nota-se que todos os cálculos teóricos se apresentam superestimados, sendo que quanto mais correlacionada é a função de onda mais próximo do resultado experimental o cálculo se encontra. A curva superior mostra os melhores resultados teóricos encontrados na literatura [Bielschowsky, 1990], o que indica que a utilização de funções CAS como referência para cálculos CI SD proporciona resultados em melhor acordo com os dados experimentais. Resultados preliminares já foram obtidos para as moléculas H₂O e CO₂ utilizando esta metodologia. Atualmente estamos trabalhando no desenvolvimento um programa/ algoritmo analítico, que se encontra em fase final de construção. Esperamos grande diminuição no custo computacional no cálculo da FOG, especialmente para moléculas de médio e grande porte.
 (Faperj, CNPq)

FIRST PRINCIPLES STUDY OF THE NEW FULLERENE ($C_{59}Si$)₂

Ivana Zanella* (PG), and Antônio J. R. da Silva (PQ)

e-mail: ivana@if.usp.br*Instituto de Física da Universidade de São Paulo, C.P. 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brazil***KEYWORDS:** *fullerenes, electronic structure, vibrational spectra*

In recent years many experimental and theoretical efforts have been done towards the study of endohedrally, exohedrally and substitutionally doped fullerenes, with both the goal of developing materials with specific properties, as well as for their potential applications. The synthesis of $C_{59}Si$ heterofullerenes (Fig. 1b) has been recently reported [1,2]. The interest in these molecules resides in the possibility of a controlled alteration of the electronic properties of the C_{60} molecule (Fig. 1a) through the substitutional doping by isoelectronic Si atoms. Considering that the Si atoms, due to their tendency to make sp^3 -like bonds, would favor a four-fold coordination environment, we have decided to investigate, using Total Energy Density Functional Theory (DFT) calculations, the properties of the as yet undetected ($C_{59}Si$)₂ molecule (Fig. 1c). We propose a geometry where the two $C_{59}Si$ molecules will be bonded via their Si atoms, forming a dumbbell structure.

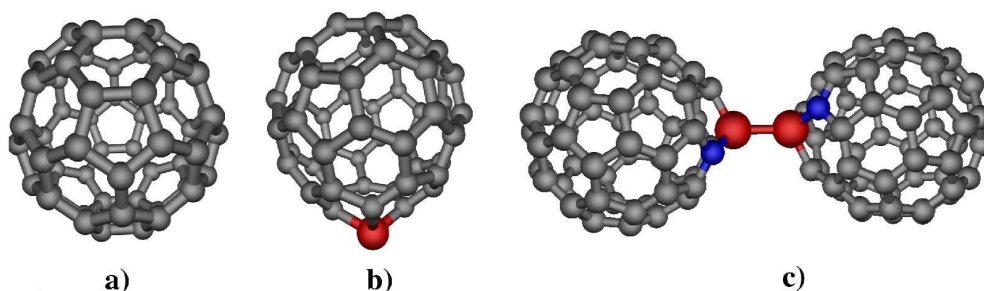


Figure 1 : a) C_{60} ; b) $C_{59}Si$; c) ($C_{59}Si$)₂.

All our calculations are performed using DFT within the generalized gradient approximation (GGA-PBE) for the exchange-correlation potential. The core electrons are replaced by non-local, norm-conserving pseudopotentials (Troullier-Martins), and the Kohn-Sham orbitals are expanded in a localized basis set of Double-Zeta plus polarization quality (SIESTA code [3]). To obtain the lowest energy geometrical structure, we varied the dihedral angle between the atoms highlighted in Fig. 1(c), and also allowed all atoms to relax. The resulting lowest energy configuration is shown in Fig. 1(c), but the rotational barrier is relatively small, of the order of 0.08 eV (approximately 2 kcal/mol). The final Si-Si bond distance is 2.36 Å, and the binding energy of the molecule with respect to dissociation into two $C_{59}Si$ monomers is 1.6 eV. A detailed analysis of the electronic structure, vibrational, as well as the rotational spectra will be presented, including comparisons with the $C_{59}Si$ monomer.

This work was supported by the Brazilian agencies FAPESP and CNPq. We also would like to thank CENAPAD-SP for computer time.

[1] T. Kimura, T. Sugai, and H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 269 (1996).

[2] C. Ray et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5365 (1998).

[3] E. Artacho *et al*, *Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, 809(1999).

Elisa Soares Leite^{1,*} (PG), Philippe Hunenberger² (PQ), Ricardo Longo¹ (PQ)

¹ Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE, 50.740-540 – Brazil - e-mail: elisaleite@ufpe.br

² Laboratory of Physical Chemistry, Swiss Federal Institute of Technology, ETH Hönggerberg, CH-8093, Zürich – Switzerland

PALAVRAS-CHAVES : IRMOF, DIFFUSION, METHANE.

The newly synthesized metal-organic frameworks (MOFs) are crystalline porous materials that can be used for gas storage and selective separations. They have a cubic lattice with tetrahedral Zn₄O clusters at the cube vertices and an organic dicarboxylate aromatic linker between the vertices. Therefore, each Zn₄O is connected to six linkers with an octahedral symmetry. MOFs are very versatile materials, since the organic linker can be easily modified and/or functionalized. In the present study we investigated the IRMOF-1 that has a 1,4-benzenedicarboxylate (OOC–C₆H₄–COO⁻) linker. Initially, we performed *ab initio* calculations to determine atomic partial charges for the metallic Zn₄O cluster and the rotational barrier of the aromatic ring in the organic linker. We then performed molecular dynamics (MD) simulations of that framework at constant pressure under periodic boundary conditions using a new version of the GROMOS96 program that treats the long range electrostatic interactions using the P3M method. The MD simulations involved a 0.1 ns run for equilibrations and 1 to 10 ns runs for averages under standard temperature and pressure. We adapted the GROMOS 45A3 force field parameters to reproduce the crystallographic structure and the experimental root-mean square fluctuations of the IRMOF-1. With this approach, we started to study the diffusion of natural gas components (CH₄) inside the cavities of the IRMOFs. The values of the CHELPG and GROMOS atomic charges for the central oxygen and zinc atoms are similar, thus justifying the use of the GROMOS charges to describe the Zn₄O cluster. On the other hand, the GROMOS rotational barrier for the carboxylate dihedral angle (C-C-C-O) in the organic linker is underestimated compared to the *ab initio* calculations, allowing a free rotation of the linker during the simulations. Based on that we increased the rotational barrier of the linker. We observed that is that the volume of the computational boxes remains almost constant (expansion of ~0.07%) during the simulations. The choice of the cutoff radius has no influence on the boxes volume when the P3M method is applied. The values for the root mean square fluctuations, distances and angles simulated are in very good agreement with the experimental, which indicates that the parameterization used for the IRMOF-1 is quite satisfactory. Finally, the mobility of the methane molecules in the pores of IRMOF-1 decreases with the increasing of the methane density and with the increase of the rotational barrier of the organic BDC linker. (CNPq, CAPES).

ESTUDO *AB INITIO* DA ESTABILIDADE DE DIFERENTES FORMAS ISOMÉRICAS DA MOLÉCULA DE GLICOSE

Josiana G. de Araujo Volpini^{1,2*}(PG) , Luiz C. Gomide Freitas¹ (PQ) e Roberto de C. Giordano² (PQ)

* josi@qt.dq.ufscar.br

Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia - Universidade Federal de São Carlos

¹ Departamento de Química – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – UFSCar

² Departamento de Engenharia Química - UFSCar

PALAVRAS-CHAVES: *ab initio*, carboidratos.

Estudos recentes sobre a estrutura, em solução, de carboidratos derivados da glicose e o efeito destes na estabilização estrutural de proteínas, mostram que o açúcar minimiza o efeito destrutivo de variações térmicas sobre estruturas organizadas que interagem via ligações de hidrogênio. A estrutura do carboidrato é determinante no mecanismo de interação com o substrato. Neste trabalho a estabilidade de diferentes formas isoméricas do monossacarídeo glicose foi estudada.

Cálculos *ab initio* foram feitos com o programa Gaussian 98 utilizando metodologia Hartree Fock com base 6-31g**. Foram consideradas as quatro diferentes estruturas da glicose com estrutura em anel: -Dglicopiranoose, -Dglicopiranoose, - Dglicofuranose, - Dglicofuranose e um em cadeia aberta. Cálculos de otimização de estrutura molecular, apresentados na Tabela 1, mostram que a estrutura -Dglicopiranoose é a mais estável, seguida pela -Dglicopiranoose. Entretanto, resultados experimentais mostram que em meio aquoso a estrutura beta prevalece em cerca de 62%, indicando que o solvente exerce grande influência na estrutura desta classe de moléculas. A forma isomérica aberta foi a que apresentou ser menos estável, em acordo com os dados experimentais que indicam a presença de apenas 1% desta espécie em solução aquosa. Nas duas estruturas mais estáveis apresentadas na Tabela 1, observa-se que a distribuição de cargas é muito semelhante, o que indica que estas independem da conformação. Logo, a interconversão entre estas estruturas não afeta a distribuição de cargas, com reflexos possíveis sobre a solvatação. Consequentemente, pode-se relacionar a estabilidade da conformação - Dglicopiranoose em fase aquosa com sua alta polaridade frente às outras estruturas, como apresentado na Tabela 1.

Estudos sobre o efeito do solvente na estabilidade destas estruturas estão em andamento neste Laboratório. Posteriormente, serão realizados estudos de Dinâmica Molecular sobre a interação de monossacarídeos com uma proteína modelo. Estes estudos serão realizados a diferentes temperaturas, visando obter informações para compreender a estabilidade térmica do sistema proteína+glicose.

Tabela 1. Energia relativa e momento dipolar das conformações da glicose.

	Conformações				Cadeia aberta
	-Dglico*	-Dglico*	-Dglico**	-Dglico**	
Energia relativa, kcal/mol	0,000	1,694	8,283	11,923	17,570
Momento Dipolar, D	4,102	4,604	3,034	2,858	3,292

* piranoose

* furanoose

Apoio (CAPES)

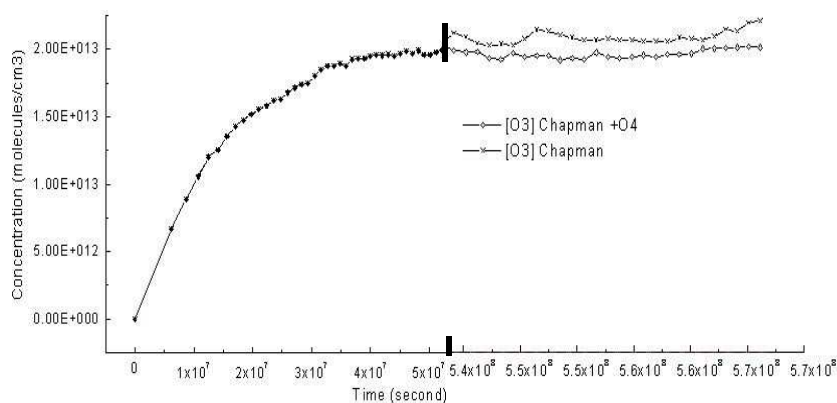
Inclusão do O₄ na cinética de formação do ozônio estratosféricoJosé Carlos de Freitas Paula*(PG)¹, Antonio Carlos Pavão(PQ)¹, Carlton A. Taff²: jcfpaula@ufpe.br

1-Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco-Recife/PE-Brasil

2-Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF-Rio de Janeiro/RJ-Brasil

Mecanismo de Chapman, ozônio, tetracicloxiênio

O mecanismo de Chapman (1930) para explicar a formação do ozônio estratosférico envolve as espécies O₃, O₂ e O em quatro reações e conduz a um resultado que superestima concentração do ozônio. Vários modelos cinéticos têm sido apresentados para aperfeiçoar esse mecanismo, alguns deles chegando a considerar até 40 reações incluindo mais de 80 espécies. Nossa proposta é acrescentar ao mecanismo de Chapman uma reação de decomposição do O₄ em O₃ e O, o que produz uma correção de aproximadamente 15% ao modelo original (Theochem, 713 (2005) 33), como ilustrado na figura abaixo.



Para determinar a concentração inicial de O₄ e a constante de velocidade da reação de decomposição, utilizamos nossos cálculos refinados da energia de ativação realizados anteriormente (Chem. Phys. Let. 370 (2003) 789). O programa empregado em nosso estudo da cinética de formação do ozônio estratosférico foi o Chemical Kinetics Simulation (CKS) da IBM, que utiliza uma técnica de simulação estocástica e não impõe restrições sobre os processos químicos que ocorrem durante as reações. Nesse trabalho também analisamos a sensibilidade desse programa à variação de parâmetros, como número total de moléculas, variação da temperatura, pressão e volume.

Apoio CNPq

Theoretical investigation of structural and electronic properties of some oligomers of Eumelanins

Pedro Alves da Silva Autreto¹ (PG) *, Vitor R. Coluci¹ (PQ), Marília J. Caldas², Douglas S. Galvão¹ (PQ). autretos@ifi.unicamp.br

¹ Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), CP 6165, 13081-970, Campinas, SP, Brazil.

² Instituto de Física, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 05508-900, SP, Brazil

Melanin, Electronic Structure, PM3 semi-empirical method

Melanins are a class of biological pigments widely present in all phyla from fungi to man. The term melanin is purely descriptive, conveys no chemical information, and encompasses a family of pigments, roughly classified under the following: i) eumelanins, which are black and dark-brown nitrogen-containing pigments ii) phaeomelanins, which are the pigment giving color, for example, red hair and that also contains sulfur; iii) allomelanins which occurs in the plant kingdom. In this work we will investigate only eumelanins. There is a special interest in eumelanins because it is the major group and it is also associated with various pathological diseases, such as, albinism, vitiligo, malignant melanoma, and Parkinson's pathologies. Due to the difficulty in the characterization of the melanins, related in part to its insolubility in most organic and inorganic solvents, the chemical and structural identity of the eumelanins is still an open issue. However, there is strong evidence that the planar 5,6-indolequinone molecule (IQ) and/or their reduced forms semiquinone (SQ) and hydroquinone (HQ) (Figure 1a) compose the major part of the active material of the biological pigment. It is believed that eumelanins are a product of the copolymerization of these molecules and both residual precursors and intermediate products.

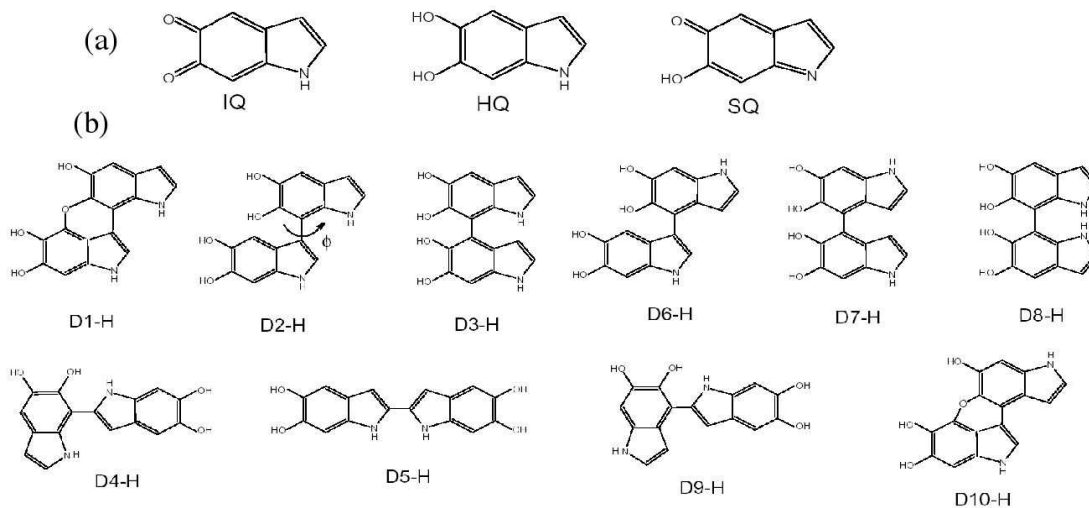


Figure 2: Schematic representation of a) structures IQ, HQ and, SQ b) eumelanin dimers.

Bolivar-Marinez et al. [1] performed *ab initio* and semi-empirical calculations on different monomers, IQ, SQ, HQ. In this work, we expand their study considering different combinations of two identical monomers (Figure 1a) in their neutral and charged states totalizing 135 structures (Figure 1b). Our goal is to investigate the structural and electronic properties through the analysis of the heat of formation, dimerization cost and rotation barriers (ϕ angle - Figure 1b). The calculations were carried out employing the semi-empirical molecular orbital method PM3. The results indicate a general acceptor character for the oligomers, which is consistent with the assumed scavenging property of the melanins associated with the trapping of free radicals, and with the tendency presented by the monomers [1]. The heat of formation analysis indicated that the configuration of the oligomer D5 (Figure 1b) is the most stable structure, suggesting that it can behave as the initial unit or "seed" for the eumelanin polymerization process. Furthermore, the configuration D5 is predicted to present the lowest dimerization cost with values (kcal/mol) -15.7, -13.6, and -15.2, for the IQ, SQ, and HQ, respectively. In the case of the HQ oligomers the rotation barrier varies from approximately 2 kcal/mol for the most stable structure (D5) to 24 kcal/mol for (D7). (Support: CNPq, IMMP/MCT and Fapesp)

[1] L.E. Bolivar-Martinez, D. S. Galvão, and M.J. Caldas, J. Phys. Chem. **103** 2993 (1999).

Estudos Teóricos do Mecanismo de Reação de Catálise Assimétrica e Autocatálise da Adição de Organozinco a Aldeídos

Frederico José de Santana Pontes (PG)*, Ricardo de Carvalho Ferreira (PQ), Ricardo Luiz Longo (PQ).
*pontes_fred@hotmail.com

Departamento de Química Fundamental. Universidade Federal de Pernambuco.

Palavras chaves: Autocatálise, Organozinco, Mecanismo de Reação.

Reações autocatalíticas para a síntese de substâncias opticamente ativas sempre tiveram papel destacado em teorias que tentam explicar a origem da homquiralidade das biomoléculas terrestres. No entanto, a realização experimental apenas foi possível com os trabalhos de Soai na década de 90¹. Nestes trabalhos foram estudadas as adições de alquilzincos a aldeídos, produzindo álcoois quirais com elevado excesso enantiomérico e amplificação de quiralidade. Ainda que o mecanismo desta reação (excessos enantioméricos e amplificação quiral) esteja completamente esclarecido, os principais modelos existentes² apontam para uma diferença na estabilidade relativa dos dímeros heteroquirais (mais estáveis) em relação ao homoquirais como a responsável pelo excesso enantiomérico, bem como a amplificação quiral, sendo esses dímeros os precursores dos catalisadores da reação. Neste trabalho investigamos as estabilidades relativas de alguns dímeros formados em reações de adição de organozinco a aldeído, envolvendo catálise assimétrica e autocatálise, e propomos um estado de transição para esta reação em que os dímeros heteroquirais e homoquirais atuam como catalisadores da reação. Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com o método B3LYP/6-31G* e os estados de transição foram otimizados e caracterizados com o método semi-empírico MNDO/d. Os dímeros que tiveram sua estrutura calculada são decorrentes da reação de adição usando o DAIB (di-aminoisborneol) como catalisador (Figura 1) (R = CH₃).

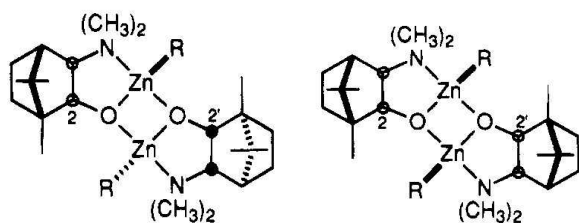


Figura 1. Heteroquiral

Homoquiral

Para esta reação onde os aldeídos utilizados são derivados do anel pirimidinil propomos um estado de transição (Figura 2) em que os dímeros atuam como os catalisadores da reação.

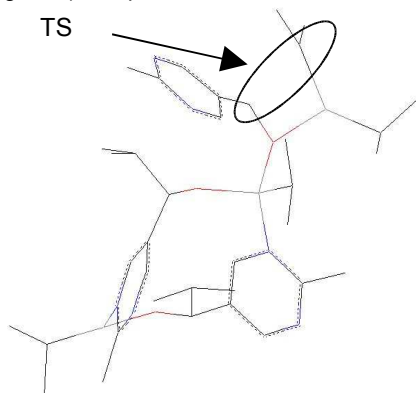


Figura 2. Estado de transição.

A diferença de energia calculada entre os dímeros foi de 7,3 kJ mol⁻¹ sendo o dímero homoquiral o mais estável. Esse resultado é contrário aos resultados anteriores realizados para sistemas modelos dessas mesmas estruturas². Esses resultados reforçam a hipótese de que o modelo existente apresenta falhas e não pode ser aplicado no caso onde se observa um mecanismo autocatalítico na reação.

A diminuição da energia de ativação da reação na presença do dímero como catalisador foi aproximadamente 35 kcal mol⁻¹. Os estados de transição foram caracterizados através do cálculo das frequências vibracionais, em que foi encontrada somente uma constante de força negativa. O modo normal associado a esta constante de força negativa corresponde à formação da ligação entre o átomo Zn com o centro pró-quiral do aldeído. O valor da frequência imaginária associada com esta constante de força negativa é 452,5i cm⁻¹. Pretendemos ampliar o escopo dos aldeídos utilizados para estabelecer os efeitos de grupos substituintes retiradores ou aceitadores de elétrons sobre a energia de ativação da reação. Além disso, pretendemos explorar a possibilidade da reação ser catalisada por trímeros e tetrâmeros como apontam alguns trabalhos cinéticos recentes.

¹ Soai *et al*, *Nature*, 1995,378,767.

² Noyori *et al*, *JACS*, 1989,111,4028.

Agradecimentos: CAPES, CNPq, RENAMI, FINEP, CENAPAD-SP

Estruturas e Propriedades Moleculares de Hidrocarbonetos Neutros Contendo Átomo de Carbono Tetracoordenado (Quase-)Plano

Ricardo Luiz Longo (PQ), Frederico José de Santana Pontes (PG)* pontes_fred@uol.com.br

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

Palavras-Chaves: *alcaplanos, estrutura molecular, energias de excitação*

Um dos principais marcos na Química foi a proposição da estrutura tetraédrica do átomo de carbono quando realiza quatro ligações simples. No entanto, isso não foi suficiente para evitar que, através de predições teóricas ou até mesmo de sínteses químicas, essa premissa tão importante fosse subvertida, levando a um número crescente de trabalhos sobre hidrocarbonetos contendo átomo de carbono tetracoordenado (quase-)plano. Esses compostos apresentam propriedades químicas bastante peculiares, como por exemplo, energias de ionização comparáveis às dos metais alcalinos. Diante das grandes possibilidades que se abrem na utilização dessas moléculas em química, o uso de métodos de química quântica para prever a estrutura e propriedade de moléculas contendo átomo de carbono tetracoordenado (quase-)plano se torna uma ferramenta indispensável para indicar quais moléculas são as mais promissoras para uma possível síntese e aplicação em química. Realizaram-se cálculos de otimização de geometria com o método MP2 com funções de base 6-31G* para o átomo de carbono planar e adjacentes, e 6-31G para os átomos restantes. Os cálculos das energias de excitação foram realizados com a metodologia TDDFT/6-311+G* e os deslocamentos químicos com B3LYP/6-311G*. As estruturas otimizadas de alguns compostos estão ilustradas na Figura 1.



Alcaplano (0°)



Fenestrano (4,3°)

A partir destas estruturas base, outras foram propostas através, por exemplo, da saturação das ligações duplas do composto da classe dos alcaplanos. A variação do ângulo diédrico do átomo de carbono central e de algumas propriedades estudadas como as energias de excitação (para o primeiro estado excitado) e os deslocamentos químicos de alguns alcaplanos estão apresentados na Tabela 1.

Figura 1: Estruturas e ângulos diédricos envolvendo o átomo de carbono central.

Tabela 1. Energias de excitação, ΔE (eV), deslocamentos químicos, σ (ppm), e ângulos diédricos envolvendo o carbono central, δ (°).

Número de insaturações	Composto	ΔE (eV)	σ (ppm)	δ (°)
4	1	1,20	205,1	0
3	2	2,70	167,3	4,9
1	3	2,65	172,9	6,8
0	4	2,84	172,3	11,0

Claramente, as restrições mecânicas impostas pelas ligações duplas são as responsáveis por tornar o carbono central plano. Nota-se ainda que uma variação do ângulo diédrico de 0 para 4,9° causa mudanças drásticas nas propriedades espectroscópicas. De fato, o alcaplano totalmente insaturado deve apresentar absorção na região do visível, o que o torna o único hidrocarboneto insaturado não-conjugado colorido. Além disso, os deslocamentos químicos calculados também apresentam variações drásticas e devem servir de sonda espectroscópica precisa para a determinação estrutural e do ângulo diédrico envolvendo o átomo de carbono central.

As próximas etapas do trabalho incluem a realização de estudos sobre a natureza da ligação química dos compostos através de análise de átomos-em-moléculas (AIM) e de orbitais de ligação naturais (NBO).

Agradecimentos: CAPES, CNPq, RENAMI, FINEP, CENAPAD-SP.

Computer simulations are essential tools to the research of physical systems at finite temperatures. Monte Carlo (MC) and Molecular Dynamics (MD) methods are the major techniques used for this purpose, and empirical potentials are traditionally employed in these simulations. The main reason behind this choice is the high computational cost of these methods, in particular if one needs to study larger system for a long time (or many MC steps). These potentials, however, are built to describe with precision the system near some region of its configuration space, thus there is no guarantee that they will provide reliable results in other instances. Therefore, there is a great interest in the combination of MC and MD simulations with methods that describe the electronic structure with high precision (*ab initio* methods).

In this work we have developed a MC program, based on the Metropolis' algorithm, where the total configurational energies are obtained by means of *ab initio* calculations, within the Density Functional Theory (DFT), using the *SIESTA* code [1]. In particular, our goal is to compare the results obtained by using both the GGA and Meta-GGA approximations for the exchange-correlation functional. Since there is no efficient way yet to calculate the atomic forces within the Meta-GGA formalism, MC becomes an obvious choice in relation to the MD technique to perform simulations at finite temperature.

As an application of our methodology we have studied silicon and water clusters. In these simulations we have investigated the structural properties of these clusters (such as the radial and angular distribution functions; see Fig. 1) at different temperatures. As an illustration, we present in the figure below these functions for a silicon cluster composed of five atoms, at 1500 K. For these calculations the core electrons are replaced by non-local, norm-conserving pseudopotentials (Troullier-Martins), and the Kohn-Sham orbitals are expanded in a localized basis set of Double-Zeta plus polarization quality. The system was thermalized for 5000 MC steps, and in each step all atoms were displaced simultaneously. After this thermalization period, a total of 10000 MC steps were performed in order to collect data. For the Si_5 cluster, the motion of the atoms basically causes somewhat small fluctuations of the stable bypyramidal structure (inset in Fig. 1(a)). This is reflected in the width of the first peak in the radial distribution function. During the simulations at 1500 K, no new stable structures, apart from the bypyramid, was found.

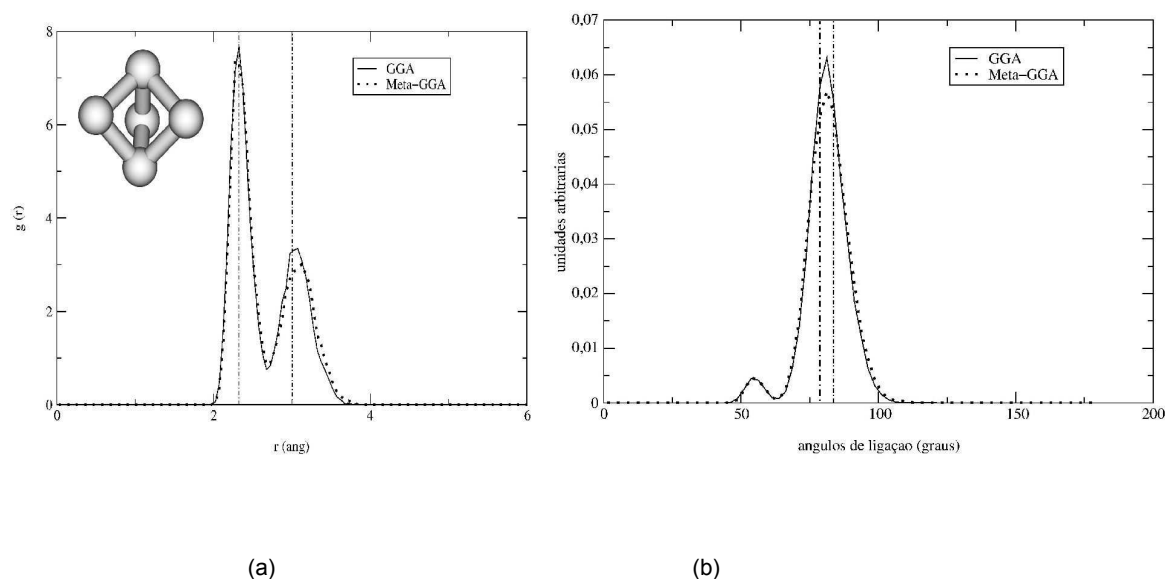


Figure 1: a) Radial and b) Angular distribution functions for a Si_5 cluster. Inset in (a) shows the bypyramidal configuration, which is the lowest energy structure for the Si_5 cluster. The lines in the graphs mark the values for this lowest energy structure.

This work was supported by the Brazilian agencies FAPESP and CNPq

[1] E. Artacho *et al*, Phys. Stat. Sol. (b), 215, 809 (1999).

MECANISMOS DE REAÇÃO E EQUILÍBRIO TAUTOMÉTICO DA 2-MERCAPTOPYRIMIDINA EM FASE GASOSA E EM SOLUÇÃO.

Maria Carolina P. Lima*¹ (IC), Kaline Coutinho² (PQ),
Sylvio Canuto² (PQ), Willian R. Rocha¹ (PQ).
*maria.carolinal@ufpe.br

¹Departamento de Química Fundamental – CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, PE.

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

Palavras-Chaves: Equilíbrio Tautomérico, Cálculos Ab Initio, Teoria de Perturbação Termodinâmica.

O estudo do equilíbrio tautomérico, principalmente aqueles envolvendo compostos com grupos X-H (onde X= S ou O), são de grande importância para alguns processos biológicos¹. O tautomerismo da 2-Mercaptopyrimidina (Fig.1) é de particular interesse, pois esses anéis pirimidínicos são encontrados em macromoléculas biológicas, como o DNA, bem como no sítio ativo de algumas enzimas envolvidas em processos de oxidação¹. A ocorrência do tautomerismo do tiol/tiona (**Pym-SH/Pym-NH**), pode ser responsável por processos de mutação genética, ocasionando um mal emparelhamento das bases púricas e pirimidínicas do DNA durante o processo de replicação². O tautômero presente em maior abundância em equilíbrio é fortemente dependente do meio. Estudos experimentais, utilizando heterociclos semelhantes, revelam que a forma tiol é predominante em fase gasosa e em solventes apolares e, em fase sólida e solventes polares favorecem a forma tiona^{1a}. Uma questão importante e que tem recebido destaque recentemente é que os diferentes tautômeros podem se auto-associar e, com isto deslocar o equilíbrio para uma forma ou outra.

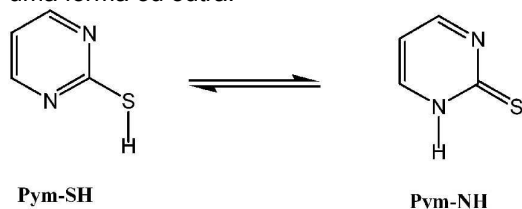


Figura 1

No presente trabalho o equilíbrio tautomérico da 2-Mercaptopyrimidina em fase gasosa e em solução foi investigado utilizando-se métodos ab initio e simulação de Monte Carlo. Os mecanismos de interconversão entre os tautômeros, através da transferência de prótons foram estudados mapeando-se a superfície de energia potencial em fase gasosa no nível MP2/6-31++G(d,p) e posterior aplicação da técnica de perturbação da energia livre para avaliarmos o efeito do meio solvente sobre a coordenada de reação obtida em fase gasosa. Para tanto, três mecanismos distintos foram investigados, a saber: (i) mecanismo de transferência de prótons intramolecular, (ii) mecanismo de transferência de prótons através da auto-associação dos monômeros e (iii) mecanismo de transferência de prótons assistido pelo solvente. Os resultados revelam que no nível MP2/6-31++G(d,p) a forma tiol (**Pym-SH**) é 7,5 kcal/mol mais estável que a forma tiona (**Pym-NH**), aumentando para 9,3 kcal/mol com inclusão da energia de ponto zero. Em solução aquosa o tautômero tiona possui uma energia de interação soluto-solvente de -34.0 ± 1.5 kcal/mol, que é 11 kcal/mol mais forte que a energia de interação da forma tiol. O mecanismo de interconversão tautomérica assistido pelo solvente possui uma energia de ativação de 17,2 kcal/mol, que é 50% menor que a energia de ativação encontrada para o mecanismo intramolecular. A auto-associação dos monômeros em fase gasosa estabiliza o dímero do tautômero tiona (**Pym-NH**) em 5,9 kcal/mol, comparado com o dímero do tautômero tiol (**Pym-SH**). Os resultados obtidos mostram que em solução aquosa o mecanismo de transferência de prótons assistido por moléculas do solvente é o preferido e, em fase gasosa, o mecanismo de transferência protônica através da auto-associação dos monômeros é o mais plausível. A estabilidade de cada espécie, os fatores que determinam a solvatação preferencial dos tautômeros a análise das ligações de hidrogênio, além do efeito do solvente ao longo das coordenadas de reação são analisados e discutidos.

1. (a) Beak, P. *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10 186. (b) Beak, P.; Covington, J. B., White, J. W. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1347.

2. Pullman, B.; Pullman, A. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1971**, 13, 77.

Luiz Fernando de A. Ferrão¹(IC), Leonardo T. Ueno¹(PQ), Orlando Roberto-Neto²(PQ), Francisco B. C. Machado¹(PQ). ferifa@ita.br

¹Departamento de Química - Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos – SP.

²Divisão de Fotônica - Instituto de Estudos Avançados – São José dos Campos – SP.

“PALAVRAS CHAVES”: *Interação de Configuração, Constantes Espectroscópicas, Moléculas Diatômicas.*

Compostos de coordenação contendo metais de transição do tipo ML, onde o metal M interage com um único ligante L são de grande interesse porque estes compostos são considerados como intermediários nos processos de catálises homogêneas e heterogêneas. Desta forma, o conhecimento das estruturas geométricas e eletrônicas, como também da energia de ligação e os aspectos envolvendo a ligação química destas espécies são informações necessárias para o estudo experimental.

Este trabalho consiste na caracterização teórica do estado fundamental, de suas propriedades espectroscópicas, e dos aspectos envolvendo a ligação química de moléculas diatômicas formadas pelo átomo de cobre (Cu) com os átomos do segundo período da Tabela Periódica: boro (B), carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O) e flúor (F). Como abordagem de cálculo de estrutura eletrônica, utilizou-se o método funcional densidade nas aproximações B3LYP, BP86 e BPW91, o método coupled cluster com excitações simples e duplas e com contribuições de triplas CCSD(T), e o método interação de configurações com excitações simples e duplas a partir de um conjunto de referências (MRSDCI). 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. Os cálculos foram realizados utilizando os programas Gaussian 98 e MOLPRO.

Experimentalmente, somente as moléculas CuO e CuF estão caracterizadas. Teoricamente, até onde sabemos, existem resultados para as moléculas CuC, CuN, CuO e CuF. Desta forma, uma análise comparativa com outros resultados teóricos e experimentais existentes foi realizada.

O estado fundamental das moléculas CuB, CuC, CuN, CuO e CuF têm simetrias $1\Sigma^+$, 2Π , $3\Sigma^-$, 2Π e $1\Sigma^+$, respectivamente. Para ilustrar os resultados obtidos, a Tabela abaixo apresenta algumas constantes espectroscópicas calculadas utilizando os métodos B3LYP e CCSD(T) e a base atômica cc-pVTZ para os átomos dos segundo período.

Moléculas	Estado eletrônico fundamental	R_e (Å)		ω_e (cm ⁻¹)		D_0 (eV)	
		B3LYP	CCSD(T)	B3LYP	CCSD(T)	B3LYP	CCSD(T)
CuB	X ¹	1,952	1,929	512,1	511,7	2,157	2,075
CuC	X	1,839	1,818	578,7	589,9	2,072	1,847
CuN	X	1,807	1,815	571,6	552,5	1,841	1,382
CuO	X	1,753	1,766	618,4	584,9	2,701	2,503
CuF	X ¹	1,766	1,771	619,9	599,2	3,956	4,015

Para os dois métodos, a distância internuclear diminui conforme se aumenta o número atômico e a eletronegatividade do átomo do segundo período, com exceção da espécie CuF, a qual possui um valor de R_e maior que o da molécula CuO. Esta mesma tendência da força da ligação também foi observada para o conjunto de moléculas formadas pelos átomos do segundo período com átomo de cálcio, ou seja R_e aumenta com o aumento do número atômico, com exceção das moléculas formadas pelos átomos O e F [1].

Cálculos também foram realizados para o estado fundamental dos cátions e dos ânions, e desta forma o primeiro potencial de ionização e a afinidade eletrônica foram calculados.

[1] M. Pelegriani, Dissertação de Mestrado, ITA, 2003. (FAPESP, CNPq, CENAPAD-SP)

Alan Barros de Oliveira¹(PG), Thiago Colla¹(IC), Marcia C. Barbosa¹(PQ), Paulo A. Netz²(PQ)

(1) Instituto de Física, UFRGS; (2) e-mail: netz.voy@terra.com.br, Faculdade de Química, Universidade Luterana do Brasil

Palavras-Chaves: *Fluidos anômalos, Dinâmica Molecular, Equação de Ornstein-Zernike*

A predição de propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas de fluidos, baseando-se meramente na forma do potencial de interação, é um objetivo importante no estudo do estado líquido, não apenas de um ponto de vista teórico, mas também em face das suas conseqüências práticas. Para compreender o comportamento complexo de fluidos como a água procura-se estudar líquidos modelos para descobrir quais características são essenciais para o comportamento anômalo, tais como a presença de duas distâncias de equilíbrio no potencial de interação, interações anisotrópicas ou interações fortemente direcionais. Um modelo que capta apenas a presença de duas distâncias típicas é um potencial esferossimétrico consistindo num potencial Lennard-Jones acrescido de uma gaussiana:

$$U(r) = 4[r^{-12} - r^{-6}] + \alpha e^{\left(\frac{-(r-\beta)^2}{\gamma^2}\right)}$$

Até o presente momento, não houve uma exploração exaustiva deste modelo, com variação sistemática de parâmetros, os quais podem levar a vários perfis de potencial, como potenciais com dois mínimos definidos, seja apresentando o mínimo externo mais profundo ou o mínimo interno mais profundo, potenciais do tipo rampa com mínimo ou uma rampa repulsiva acrescida de um “ombro”. Usando simulações do tipo dinâmica molecular e métodos de resolução numérica da equação integral de Ornstein-Zernike, que permitem o cálculo da função de correlação, pressão e diagrama de fases, pudemos escolher um conjunto de parâmetros ($\alpha = 5,0$; $\beta = 0,7$ e $\gamma = 1,0$) que definem um potencial de rampa suave repulsiva que exhibe anomalias dinâmicas e termodinâmicas similares às exibidas pela água. Utilizamos o método de Rogers-Young para o cálculo da função de correlação, que consiste em resolver a equação de Ornstein-Zernike com uma aproximação para a função de correlação direta que mistura com um parâmetro às aproximações de HNC e PY. O parâmetro é encontrado de modo autoconsistente exigindo que a compressibilidade tenha o mesmo valor quando calculada via derivada da pressão ou via função de correlação. As simulações e os cálculos da equação integral apontam para anomalias dinâmicas e termodinâmicas em regiões de baixa densidade ($\rho^* \approx 0,10 - 0,2$) e baixas temperaturas ($T^* \leq 0,25$).

Análise do excesso diastereoisomérico em reações de enami-nas quirais usando uma população ponderada de confôrmeros.

Leandro Greff da Silveira^{1*}(PG), Paolo R. Livotto²(PQ), Paulo A. Netz³(PQ), Eduardo R. de Oliveira²(PQ)

(1) e-mail: greff@iq.ufrgs.br, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UFRGS; (2) Grupo de Química Teórica, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRGS; (3) Faculdade de Química, Universidade Luterana do Brasil; (4) Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFRGS.

Palavras-Chaves: *Estado de Transição, Distribuição de Maxwell-Boltzmann, Princípio de Curtin-Hammett*

Utilizando métodos *ab initio* no nível RHF/6-311G**, combinado com conceitos do Princípio de Curtin-Hammett e da lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann, este trabalho procura elucidar os mecanismos implicados na reação de Michael assimétrica via o equilíbrio tautomérico imina/enamina quirais, também conhecida como alquilação desracemizante, cujos produtos apresentam excessos diastereoisoméricos bastante discrepantes, dependendo da quiralidade da enamina original. Estão descritos novas abordagens e metodologias para uma extensiva Análise Conformacional e Análise dos Estados de Transição, levando em consideração um conjunto significativo de espécies e estados de transição, energeticamente mais estáveis, ponderados de acordo com o respectivo fator de Boltzmann. Essas novas abordagens e metodologias, quando combinadas com as contribuições de entropia e entalpia (ZPE) para a energia livre absoluta de ativação, resultam numa predição da quantidade relativa de produtos com desvio de apenas 10,1% para o valor do excesso diastereoisomérico dos produtos *Re/Si* envolvendo a enamina (*R,R*). Tais resultados obtidos evidenciaram a importância da consideração de um maior número de confôrmeros na obtenção de geometrias no estado de transição, para a correta descrição dos processos cinéticos envolvidos nas reações químicas.

Robson P. Honorato*¹(IC), Flávia C. Machado² (PQ), Wagner M. Teles^{2†} (PQ),

Willian R. Rocha¹ (PQ)

*Email: rhonorato@oi.com.br

¹Departamento de Química Fundamental - CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife-PE.

²Departamento de Química – ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-900, Juiz de Fora - MG.

PALAVRAS-CHAVES: simulação computacional, dinâmica molecular, bpp, .

O ligante 1,3-bis(4-piridil)propano, conhecido como BPP (Figura 1), tem atraído uma atenção nos últimos anos, devido à sua flexibilidade conformacional e versatilidade de coordenação com centros metálicos, podendo levar à obtenção de polímeros de coordenação com importantes propriedades óticas, eletrônicas e magnéticas, bem como aplicação em outras áreas de interesse tecnológico^{1,2}. A versatilidade da BPP também o torna um ligante atrativo, com aplicações potenciais em química de inclusão podendo gerar estruturas supramoleculares com propriedades não usuais. Este trabalho faz parte de um projeto mais amplo que visa o estudo da dinâmica de inclusão em solução de ligantes nitrogenados flexíveis em ciclodextrinas, visando entender como as propriedades estruturais, energéticas e espectroscópicas destes ligantes variam ao longo do processo de inclusão. Inicialmente foi feito um estudo da superfície de energia potencial da BPP em fase gasosa, utilizando o método AM1 e posterior re-otimização das estruturas obtidas

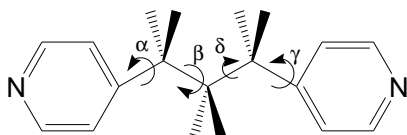


Figura 1

semi-empiricamente, no nível HF/6-31G(d). Os resultados revelam que, em fase gasosa, a BPP possui cinco estruturas de mínimo energético, diferindo apenas nos valores dos ângulos mostrados na fig. 1 e, possuindo diferenças energéticas que se encontram na faixa de 2,03 kcal/mol, mostrando, portanto, não haver, em fase gasosa, uma preferência conformacional específica. Os estudos da BPP em solução aquosa foram realizados através de simulações computacionais por dinâmica molecular, utilizando uma versão modificada do campo de força GROMACS, implementado no programa GROMACS-3.2. As simulações foram conduzidas no ensemble NpT (300K e 1 bar) utilizando uma molécula do soluto (BPP ou β -ciclodextrina) e 1600 moléculas de água, com um tempo total de simulação de 500 ps. Os resultados preliminares mostram que o ligante BPP forma em média 2 ligações de hidrogênio com a água, através dos nitrogênios. Assim como em fase gasosa, em solução aquosa a BPP não possui uma conformação preferencial, devido à flexibilidade rotacional em torno dos ângulos α , β , δ e γ . A análise das energias de interações envolvidas, estatística e magnitude das ligações de hidrogênio da molécula BPP em solução serão apresentados e discutidos.

† *In Memoriam*

[1] Marinho, M. V.; Yoshida, M. I.; Guedes, K. J.; Krambrock, K.; Bortoluzzi, A. J.; Horner, M.; Machado, F. C.; Teles, Wagner M.; *Inorg. Chem.* 2004, 43, 1539 – 1544.

[2] Lee, T. L.; Lau, J. P.; Wong, W.; *Polyhedron* 2004, 23, 999 – 1002.

(CNPq, PROACAD-UFPE)

NATURAL PEROXIDES FROM BRAZILIAN FLORA: CONFORMATIONAL ANALYSIS AND COMPLEXATION WITH HEME

FRANCO HENRIQUE A. LEITE (IC)¹, ALEX G. TARANTO (PQ)¹, ALEXSANDRO BRANCO (PQ)¹ JOSÉ WALKIMAR DE M. CARNEIRO (PQ)², MARTHA T. DE ARAUJO (PQ)³

¹Departamento de Saúde, Universidade Estadual de Feira de Santana, Brazil., ²Departamento de Química Inorgânica, ³Departamento de Físico-Química, ²⁻³Universidade Federal Fluminense, e-mail: fhpharm@gmail.com.

Keywords: artemisinin, peroxides, antimalarial

Artemisinin (QHS) is a sesquiterpene lactone with an endoperoxide function being currently used against strains of *Plasmodium falciparum* resistant to chloroquine. Endoperoxides are supposed to act on heme leading to reduce the peroxide bond and production of radicals what can lead to the killing of the parasite. The pharmacophore group of artemisinin-like compounds is the 1,2,4-trioxane system. Its derivative compounds that lack the endoperoxide bridge are inactive. The artemisinin is a good example of drugs gotten from natural sources. However, there are several other natural endoperoxides whose antimalarial activity has not been studied yet. In the present work, a set of 21 natural peroxides present in Brazilian flora was studied by molecular mechanics (MMFF and MM3) and semi-empirical (PM3(tm) and PM5) methodologies using BioMedCache and Titan packages. In the first step, two different conformational search methodologies were carried out to each compound to obtain a more stable conformer by molecular mechanics. A more stable conformer was full optimised by semi-empirical and physical chemistry proprieties such as geometric, energies, charges and HOMO/LUMO values that were obtained and compared with artemisinin properties. In the second step, a complex of each peroxide and heme was built with the peroxide bond interacting with the Fe⁺² ion of heme and another conformational search carried out again. A more stable complex was full optimised with semi-empirical methods. These results showed that there are two sets of compounds. In the first set (A), the peroxides have similar physical chemistry proprieties like artemisinin including the interaction with heme. The second set of compounds (B) has different properties. Although the Brazilian flora has a lot of peroxides, they are very different among them. In set A, endoperoxides present great structural similarities with artemisinin and consequently they are alike. However, the set B, hydroperoxides are very different from artemisinin, consequently they do not fit well with heme. These results show the first steps towards the development of a new antimalarial drug from Brazilian flora.

PHOTOLUMINESCENCE IN DISORDERED PbWO₄ THIN FILMS PREPARED BY CHEMICAL SOLUTION METHOD

Valéria M. Longo¹ (PG), Luis G. P. Simões² (PG), Marcos A. Santos¹ (PG), Emmanuelle Orhan² (PQ), Júlio R. Sambrano³ (PQ), Maria A. M. A. Maurera⁴ (PQ), Paulo S. Pizani⁵ (PQ), José A. Varela² (PQ), Elson Longo² (PQ).

E-mail address: valerialongo@liec.ufscar.br (V. M. Longo).

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil.

² Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 14801-907, Araraquara, SP, Brasil.

³ Departamento de Matemática, Universidade Estadual Paulista, 17033-360, Bauru, Brasil.

⁴ CCEN Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, 58059-900 João Pessoa, PB, Brasil.

⁵ Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brasil.

Keywords: electronic structure, theoretical, tungstate.

A joint experimental and theoretical study has been carried out to rationalize the photoluminescence properties of disordered PbWO₄ (PWO) thin films. From the experimental side, thin films of PWO have been synthesized by the polymeric precursor method. From the theoretical side, quantum mechanical techniques, based on density functional theory at B3LYP level, have been employed to study the electronic structure of two periodic models, representing both the crystalline and disordered films. Their electronic structures are analyzed in terms of DOS, band dispersion and charge density. The symmetry breaking process on going from crystalline to disordered models creates localized electronic levels above the valence band and a polarization occurs between [WO₃] to [WO₄] tungsten coordinations. The polarization induced by symmetry break and the existence of localized levels favors the creation of trapped holes and electrons. The differences in band GAP of PWO-c (4.10 eV) and PWO-d (3.75 eV) by new states appearing below the conduction band was evidenced.

UNDERSTANDING THE PHOTOLUMINESCENCE ORIGIN IN DISORDERED $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{WO}_4$: A EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY.

Valéria M. Longo^{1*} (PG); Fenelon M. Pontes¹ (PG); Marcos A. Santos¹ (PG), Edson R. Leite¹ (PQ); Elson Longo² (PQ), Emmanuelle Orhan² (PQ); José A. Varela² (PQ), Sayonara L. Porto³ (PG), Paulo S Pizani⁴ (PQ).
E-mail address: valerialongo@liec.ufscar.br (V. M. Longo).

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brasil.

² Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 14801-907, Araraquara, SP, Brasil.

³ CCEN Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, 58059-900 João Pessoa, PB, Brasil.

⁴ Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brasil.

Keywords: theoretical, tungstate, electronic structure.

Visible photoluminescence (PL) is observed at room temperature for the CSW ($\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{WO}_4$) powder in the disordered forms. A study of the PL behavior of CSW powders in function of the disorder rate is performed through experimental and theoretical studies. From the theoretical side, quantum mechanical techniques, based on density functional theory at B3LYP level, have been employed to study the electronic structure of two periodic models, representing both the crystalline and disordered phases. Their electronic structures are analyzed in terms of DOS, band dispersion and charge densities. The calculations indicate that the symmetry break on going from crystalline to disordered models creates localized electronic levels above the valence band and that a negative charge transfer process takes place from the $[\text{WO}_3]$ cluster to $[\text{WO}_4]$ cluster. The polarization induced by the symmetry break and the existence of localized levels favors the creation of trapped holes and electrons, giving origin to the PL phenomenon.

Silmar A. do Monte (PQ), Elizete Ventura (PQ) e Regiane M. U. Araújo (PQ)

silmar.monte@uol.com.br

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58036-300 – João Pessoa – PB,

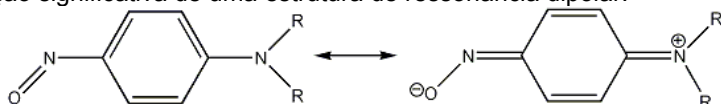
Palavras-Chaves: nitrosaminas, estruturas, métodos computacionais

As N-alquil nitrosaminas ($R_2N-N=O$) geralmente são compostos carcinogênicos. A atividade biológica dos mesmos pode estar ligada à formação de complexos com biomoléculas contendo o grupo heme. G.B. Richter-Addo e colaboradores foram os primeiros a caracterizar e isolar complexos de nitrosaminas com metaloporfirinas [1-3]. No cátion complexo formado entre a tetrafenil-Fe(III)-porfirina ((TPP)-Fe(III)) e ligantes do tipo $R_2N-N=O$ a coordenação se dá através do átomo de oxigênio. Devido à carga no átomo de Fe^{+3} , espera-se uma contribuição bastante significativa de uma estrutura de ressonância dipolar, como mostrado abaixo:



o que se confirma ao compararmos as distâncias de ligação NN e NO do ligante livre com as distâncias correspondentes do ligante no complexo.

Sabe-se que o nitroso-benzeno (Ph-NO) e alguns dos seus análogos substituídos se ligam à hemoglobina [4,5], e a formação dos complexos correspondentes está ligada ao mecanismo de envenenamento pelo nitro-benzeno (Ph-NO₂). Os estudos de G.B. Richter-Addo e colaboradores [2] demonstraram que o nitroso-benzeno se liga a Fe(II) porfirinas através do nitrogênio. Como dito anteriormente, no caso das porfirinas com Fe(III) a coordenação requer a contribuição de uma estrutura na qual o oxigênio possui carga negativa, devido à maior carga do Fe(III), quando comparada à do Fe(II). Este tipo de estrutura leva a uma ligação de maior caráter iônico e pode ser conseguida substituindo-se o anel benzênico na posição *para* ao grupo nitroso por um grupo amino [2]. Assim a nova estrutura, R_2N -Ph-NO possui uma contribuição significativa de uma estrutura de ressonância dipolar:



Apesar da grande importância destes tipos de ligantes, poucos estudos químico-quânticos foram realizados com os mesmos. Neste trabalho procuramos investigar o efeito do grupo R ($R=H$, metil ou etil) na geometria e em algumas propriedades eletrônicas (barreira de piramidalização do grupo amino, momento de dipolo e cargas no nitrogênio do grupo amino e no oxigênio), mediante cálculos RHF, MP2 e B3LYP com várias bases de Pople. Os resultados referentes à geometria, momentos de dipolo e cargas (NBO) mostram que a substituição do hidrogênio por grupos metila e etila leva a uma maior contribuição da estrutura dipolar. Para a nitrosamina mais simples, a H_2N-NO , não há barreira de piramidalização apenas para o método B3LYP. A nitrosamina $(CH_3)_2N-NO$ apresenta duas estruturas com os métodos RHF e B3LYP, e apenas uma com o MP2 (a qual corresponde à estrutura experimental), enquanto que a nitrosamina $(C_2H_5)_2N-NO$ apresenta três estruturas, com os três métodos de cálculo. Todos os métodos concordam quanto à ocorrência de barreira de piramidalização no caso da p-nitroso-anilina ($H_2N-C_6H_5-NO$). De modo similar à estrutura da nitrosamina mais simples (H_2N-NO), a estrutura da N,N-dimetil-p-nitroso-anilina não apresenta barreira apenas no caso do métodos B3LYP. Das três estruturas obtidas para a N,N-dietil-p-nitroso-anilina, uma apresenta contribuição bem menor da estrutura de ressonância dipolar, devido à quasi-planaridade entre o par solitário do nitrogênio do grupo nitroso e o plano do anel benzênico adjacente.

[1] Geun-B. Yi, M. A. Khan e G.B. Richter-Addo, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7850.

[2] L.-S. Wang, L. Chen, M. A. Khan e G.B. Richter-Addo, *Chem. Commun.* **1996**, 323.

[3] J. Lee, L. Chen, A. H. West e G.B. Richter-Addo, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1019.

[4] (a) D. Keilin e E. F. Hartree, *Nature*, **1943**, 151, 391; (b) K. Hirota e H. A. Itano, *J. Biol. Chem.*, **1978**, 253, 3477; (c) M. Murayama, *J. Biol. Chem.*, **1960**, 235, 1024.

[5] Q. H. Gibson, *J. Biochem.*, **1960**, 77, 519 e referências citadas na mesma.

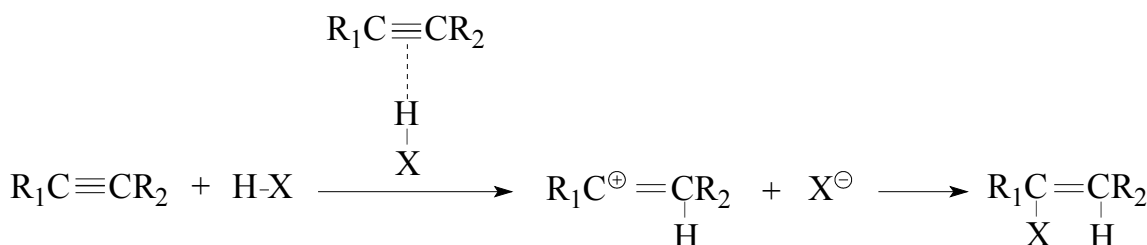
EFFECTS OF π BOND TYPE, BACKBONE SIZE AND HALOGEN ON STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF HYDROGEN BONDED COMPLEXES OF THE X-H $\cdots\pi$ TYPE BETWEEN ALKENES OR ALKYNES AND HALOACIDS (HF AND HCl).

*Elizete Ventura(PQ), Silmar A. do Monte(PQ), Wallace Fragoso(PQ), Cláudia F. Braga(PQ), Regiane C. M. U. Araújo(PQ).

Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58036-300 – João Pessoa – PB, e-mail: elizete@quimica.ufpb.br

Palavras-Chave: π -type hydrogen bonded complexes, *ab-initio*, DFT

The so-called T-shaped hydrogen-bonded complexes formed as a result of the interaction between π -electron density of alkenes and alkynes (C=C or C \equiv C) and X-H hydrogen halide represents a model system involved in the first step of electrophilic addition reactions to an unsaturated hydrocarbon, as illustrated in Scheme 1. The hydrohalogenation reaction follows Markovnikov's rule [1], whose mechanism is generally considered to proceed via a H-bonded complex as stable intermediate followed by the proton transfer reaction to the alkene to give a carbocation [2,3].



The effects of CC bond type (double or triple), substituent (H or methyl) and halogen (F or Cl) on three properties of hydrogen bonded complexes formed between unsaturated hydrocarbons and HX (X = F, Cl) are studied. The properties comprise hydrogen bond distances (R_{H}), stabilization energies (SE) and frequency shifts ($\Delta\nu$) due to complexation. A 2³ Factorial Design technique, along with *ab-initio* (HF and MP2) and DFT (B3LYP and PBE1PBE) calculations have been employed. All three responses are mainly affected by the halogen, and when it is changed from F to Cl R_{H} tends to increase, while SE tends to decrease. Surprisingly, the type of substituent is more important than the type of CC bond, for all three responses. Both effects tend to decrease R_{H} . Significant interaction effects are obtained for the type of CC bond along with the type of substituent, and for the type of substituent along with the type of halogen. Both interaction effects are smaller than the main effects and also tend to decrease R_{H} . The greatest values of SE are obtained with PBE1 functional (BSSE + ZPE corrected values). Again, the next more important effect is due to the type of substituent, and the replacement of H by CH₃ group tends to increase SE. The effect due to the CC bond type is not significant, at all computational levels. The only interaction effect that is significant for SE (corrected) and $\Delta\nu$ is between factors 1 (CC multiple bond type) and 2 (substituent), but only at HF and B3LYP levels, and it tends to increase both properties. As the halogen changes from F to Cl, $\Delta\nu$ tends to decrease. On the other hand, changing the substituent from H to CH₃ leads to greater values of $\Delta\nu$. The effect of CC bond type is not significant at HF level, and when it is changed from double to triple $\Delta\nu$ is decreased, at B3LYP and PBE1 levels. A suggestion of how the results may point towards a better experimental detection of similar (π type) complexes is also done.

(CNPq)

¹ Saethre, L. J.; Thomas, T. D.; Svensson, S. J Chem Soc Perkin Trans 1997, 2, 749-755.

² Carey, F. A.; Sundberg, R. J. Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms; Plenum Press, New York, 1990; Chapter 6.

³ Daley, R. F.; Daley, S. J. Organic Chemistry; Walla College, 2003; Chapter 3.

ESTUDO QUIMIOMÉTRICO DA AÇÃO DOS BENZAZEPÍNICOS SOBRE O RECEPTOR 5-HT_{2C} USANDO MÉTODO AB INITIO.

Saulo L. da Silva (PQ)¹, Káthia M. Honório (PQ)², Fábio Miotto (IC)⁴, Sabrina M. da Silva (IC)⁵, Albérico B.F. da Silva (PQ)², Sérgio Marangoni (PQ)³

¹Universidade Federal do Pará - UFPA. ²Instituto de Química de São Carlos – IQSC/ USP. ³Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. ⁴Universidade Comunitária de Chapecó – UNOCHAPECÓ. ⁵Universidade São Francisco – USF. *biomol2@hotmail.com

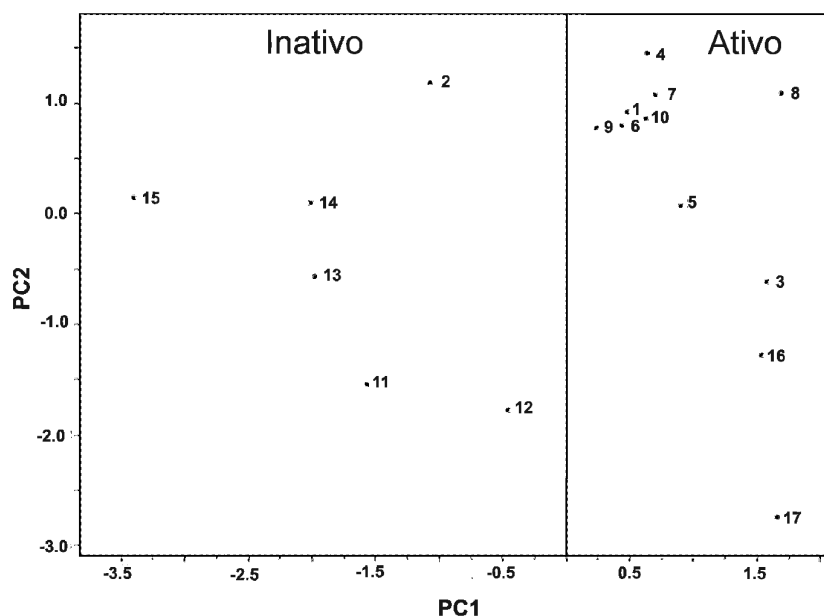
Palavras-Chaves: Serotonina; Benzazepínicos; SAR

Os receptores cerebrais de serotonina (5-HT_{2C}) estão envolvidos em diversos processos fisiológicos como o controle da ansiedade, depressão e outros. Os compostos usados comercialmente no controle destes processos atuam também sobre os receptores 5-HT_{2A} e 5-HT_{2B} causando efeitos colaterais.

Neste estudo são usados 22 derivados benzazepínicos para, através de análises de padrões, verificar quais as propriedades físico-químicas responsáveis pela atividade destes compostos.

As estruturas usadas nas análises eletrônicas, moleculares e energéticas foram otimizadas usando método Ab Initio (Gaussian 98) com o grupo de bases 6-31G*. Através dos métodos PCA e HCA foram analisadas diversas propriedades (energias de orbitais, total e eletrônica, cargas líquidas, polarizabilidade, Log P, área e outros).

Utilizando 3 componentes principais de análises (PCs) que descreveram 91% da informação contida nos valores das propriedades foi possível verificar que aquelas que separam os derivados benzazepínicos estudados, entre ativos e inativos, foram Log P, momento de dipolo, energia de HOMO, carga líquida sobre C9, soma das cargas sobre o anel B.



Os resultados sugerem que a ação dos derivados benzazepínicos sobre os receptores 5-HT_{2C} é dependente: 1) da hidrofobicidade do ambiente do sítio de interação droga-receptor (Log P e momento de dipolo); 2) que esta interação pode estar sendo feita por meio do C9 (carga líquida sobre C9 e soma das cargas sobre o anel B); 3) podem existir processos oxidativos (energia de HOMO). CNPq/CAPES

ESTUDO SOBRE AS INTERAÇÕES DAS MOLÉCULAS YM348 E O SB242084 COM O RECEPTOR 5-HT_{2C} UTILIZANDO A TEORIA DA DENSIDADE FUNCIONAL (DFT).

Saulo L. da Silva (PQ)¹*, Sabrina M. da Silva (IC)⁴, Albérico B.F. da Silva (PQ)², Sérgio Marangoni (PQ)³

¹Universidade Federal do Pará - UFPA. ²Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP. ³Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. ⁴Universidade São Francisco – USF.

*biomol2@hotmail.com

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} irá fornecer novos conhecimentos para ajudar no desenvolvimento de novos compostos com melhores, e mais específicas, interações para uma ação farmacológica mais efetiva.

As estruturas de ambos compostos foram inicialmente modeladas pelo método de mecânica molecular MM+. Em seguida foi realizada a análise conformacional das estruturas usando o programa ChemPlus. 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, eletronegatividade de Mulliken, energias total e eletrônica, carga líquida sobre os átomos, polarizabilidade, refratividade, momento de dipolo, log P, área e volume.

Os dois compostos têm estruturas 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. Ambos os compostos podem estar ocupando o mesmo lugar dentro do receptor 5-HT_{2C}, porém as características físico-químicas do agonista (YM348) e do antagonista (SB242084) são bem diferenciadas. O antagonista apresenta menores energias, total e eletrônica, e também menor eletronegatividade de Mulliken. Adicionalmente o antagonista tem maior energia de HOMO, momento de dipolo, refratividade e polarizabilidade e log P. Estes fatores possivelmente fazem com que o antagonista (SB242084) forme um complexo mais estável do que aquele formado pelo agonista (YM348). CNPq/CAPES

CONFORMATIONAL PREFERENCE OF FLUOROMETHYL METHYL ETHER

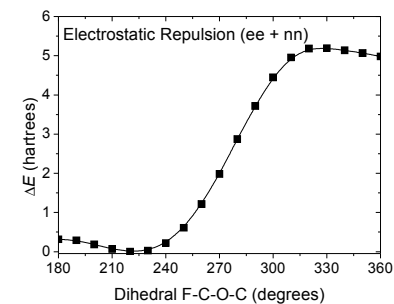
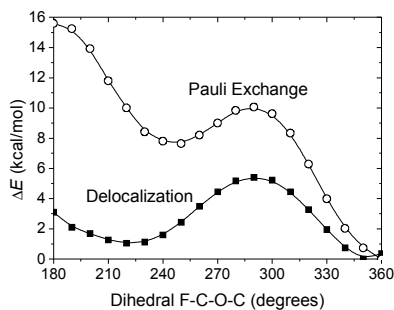
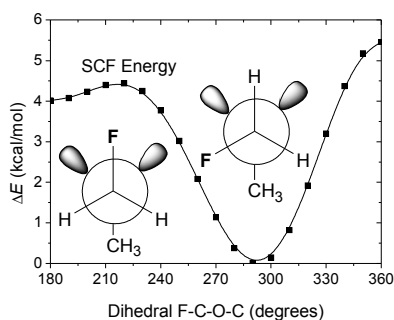
Agrinaldo J. Nascimento Jr. (IC), Rodrigo M. Pontes (PG), Ernani A. Basso (PQ)

Departamento de Química – Universidade Estadual de Maringá (UEM) Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá-PR, e-mail: eabasso@uem.br

Keywords: fluoromethyl methyl ether, conformational analysis, NBO

The establishment and comprehension of conformational preferences in organic molecules is crucial for understanding their behavior in biological process and in chemical reaction in general. It is commonplace in organic chemistry textbooks to describe such preferences in terms of steric repulsion and orbital interactions or electron delocalization. However, recent studies have shown that even in a simple molecule, like ethane, the indiscriminate use of such concepts may give rise to misleading results. A particular type of orbital interaction, called anomeric effect, appears when two substituents bearing lone pairs are attached to a carbon. This effect is invoked in the study of carbohydrates and similar molecules, but the role of repulsive interactions is commonly left on a secondary plane. In this work, we use fluoromethyl methyl ether, $\text{CH}_2\text{F}-\text{O}-\text{CH}_3$, as a prototype molecule to the framework $\text{F}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$, aiming at getting a better understanding about causes of the conformational preference in this molecule.

The potential energy surface for rotation over the bond $\text{CH}_2\text{F}-\text{OCH}_3$, at HF/6-311G**, gave two stable conformers, *trans* (180°) and *gauche* (290°), with the latter existing as almost 100% of the population in agreement to experimental studies.



Delocalization energies were determined through the NBO method by deleting all antibonding orbitals and calculating the energy of an idealized Lewis structure. Repulsion effects are usually classified as electrostatic and Pauli exchange. The latter was also obtained by the NBO method while the electrostatic part was calculated through a point charge approximation using the nuclear charges and atomic Mulliken populations.

The two repulsive components were found to work in opposite ways. Electrostatic repulsion favors the *trans* conformer while Pauli exchange is smaller in the *gauche* form. The results suggest that Pauli exchange is dominated in major by an interaction between F and O, whilst electrostatic repulsion is determined by the interaction between F and CH_3 . Therefore, it is clear that electrostatic repulsion operates at large distances and Pauli exchange reflects short range interactions. Electron delocalization is stronger in the *gauche* form due primarily to interactions of the kind $n_{\text{O}} \rightarrow \sigma_{\text{C-F}}^*$.

Our results are consistent with the popular concept of anomeric effect, but they also shows that the conformational preference for the *gauche* form is intensified by Pauli exchange effects.

(CAPES, CENAPAD-SP)

A COMPARISON BETWEEN PSYCHOTROPIC AND ANALGESIC ACTIVITIES OF CANNABINOID COMPOUNDS

Káthia Maria Honório^{1*} (PQ), Agnaldo Arroio² (PQ), Albérico B. F. da Silva³ (PQ)

¹ Instituto de Física de São Carlos - USP

² Faculdade de Educação - USP

³ Instituto de Química de São Carlos – USP *kamaho@gmail.com

Keywords: Cannabinoid compounds, AM1, analgesic activity, psychoactivity

Due to the great interest in the effects caused by the compounds extracted from the *Cannabis sativa*, several studies have been carried out with the aim to better understand the relationship between the chemical structure and the biological activity of cannabinoid compounds. By the mid-1970s, most cannabinoids had been isolated, synthesized and their metabolic pathways elucidated. Some industries and academic laboratories initiated projects to develop cannabinoid-based drugs. However, separation between the psychotropic effects and the medically useful ones was not achieved, except for Nabilone (a potent THC-type drug). Some cannabinoid compounds have psychotropic and analgesic activities, and it is interesting to relate the results obtained for the analgesic and psychoactive cannabinoid compounds. From this comparison, new like-cannabinoid molecules could be designed regarding the main features responsible for these two activities (psychotropic and analgesic activities) and, consequently, new compounds with analgesia and without psychoactivity can be obtained. The comparison between psychotropic and analgesic activities of the cannabinoid compounds studied in this work is possible as the molecular structures of all cannabinoids are very similar. The methodology employed for all cannabinoid compounds studied (29 analgesic compounds and 50 psychotropic compounds) used the AM1 semi-empirical method for the optimization of the structures and for the calculation of atomic and molecular properties; the methods PCA (Principal Component Analysis), HCA (Hierarchical Cluster Analysis) and KNN (Kth nearest neighbor method) were used in order to analyse the data set and obtain a relationship between the calculated properties for the analgesic and psychotropic cannabinoid compounds.

From the results obtained, we can see that the lipophilic property (LogP) is important for the two set of compounds studied (analgesic and psychotropic cannabinoids), indicating that the transport of the compound to the biological receptor, through the biological membrane, is an important factor when one is trying to design new cannabinoid compounds, i.e., a compound with analgesic activity and psychoinactive. The electronic properties selected are different for the two classes of cannabinoid compounds, i.e., the property related to the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}) is very important for the psychotropic compounds, whereas for the compounds with analgesic activity, electronic properties that describe individual regions of the molecule have fundamental rule (charges at certain substituents). The same behaviour can be observed for the stereochemical property: the main property responsible for the psychoactivity is related to the particular region of the molecules (volume of the substituent at C4 position), and the properties related to the whole molecule (superficial area and molar refractivity) are the most important in order to explain the analgesic activity of these compounds. Therefore, the results obtained for the cannabinoid compounds studied in this work, regarding the psychoactivity and analgesia, can be useful in the design of new cannabinoid compounds with analgesia and without psychoactivity.

(FAPESP and CNPq)

A THEORETICAL AND CHEMOMETRIC STUDY ON THE ANALGESIC ACTIVITY OF CANNABINOID COMPOUNDS

Aginaldo Arroio¹ (PQ), Káthia Maria Honório^{2*} (PQ), Albérico B. F. da Silva³ (PQ)

¹Faculdade de Educação - USP

²Instituto de Física de São Carlos - USP

³Instituto de Química de São Carlos – USP *kamaho@gmail.com

Keywords: *Cannabis sativa*, AM1, analgesic activity

Marijuana (*Cannabis sativa*) is a plant widely used in the world and its various applications have important benefits. *Cannabis* is the unique specie that produces the chemical compounds known as cannabinoids and more than 61 cannabinoid compounds have been already identified. This plant has been used for altering mood and thoughts, enhancement of sensual pleasures and during some religious occasions. In human beings its effects include analgesia, antiemesis and drowsiness, as well as alterations in perception, cognition, memory and psychomotor activity. The medicinal use of cannabinoid compounds in the cancer chemotherapy and AIDS has become a concern in the light of their addiction liabilities. However, no drug is without unwanted effects and in our case the unwanted effect is the psychotropic activity presented by the cannabinoid compounds.

The SAR studies conducted by many investigators provided structural modifications in cannabinoid molecules that profoundly influence the activity of this class of compounds. Thus, the main purpose of this work is to investigate the therapeutic aspects of cannabinoid compounds (analgesic potency) by establishing the relationship between structure and activity for a set of cannabinoid molecules. For this purpose, we employed quantum chemical and chemometric methods in order to study 29 cannabinoid compounds reported in the literature as having different degrees of analgesic activity, based on the effects observed in animals (qualitative data set of activity). In a first step we optimized the geometry of the compounds and afterwards performed the calculation of the molecular descriptors (variables). The chemometric methods principal component analysis (PCA) and hierarchical clustering analysis (HCA) were used in order to analyze the data set and obtain a relationship between the calculated descriptors and the analgesic activity according to the three categories of compounds: active, moderately active and inactive. The K-Nearest Neighbors (KNN) was used to validate the results obtained with PCA and HCA.

The molecular geometries were obtained by using the AMPAC 6.5 molecular package and the geometry optimization was performed using the semi-empirical method AM1. The calculated descriptors were chosen in such a way that could represent different classes of molecular properties according to different sources of chemical information in terms of electronic, hydrophobic and steric features of the compounds. These features are supposed to be important when one is investigating the SAR of cannabinoid compounds with analgesic activity.

The results obtained for the training set (29 compounds) by using PCA and HCA methodologies show that the descriptors charge density on substituent at position C₃ (R₃), charge on atom C₁ (Q₁), surface area (A), logarithm of the partition coefficient (log *P*) and molecular refractivity (MR) are responsible for the classification among the active, moderately active and inactive compounds. This indicates that the interaction between the compounds and the biological receptor is governed by electronic (R₃ and Q₁), steric (A and MR) and hydrophobic (log *P*) effects. It is interesting to notice that the HCA results were similar to the PCA ones, i.e. a good discrimination among the active, moderately active and inactive cannabinoid compounds was found. The KNN method was used for the validation of the initial data set presents the results obtained with one (1NN), three (3NN) and eight (5NN) nearest neighbors. For all cases (1NN, 3NN and 5NN) the percentage of correct information was 100%, and we decided to use 5NN instead of 1NN because the greater the number of nearest neighbors, the better the reliability of the KNN method.

(CNPq and FAPESP)

MoCalc - Interface de Cálculo Molecular: Nova Versão, Novos Desafios

Marcia Helena Moreira Paiva (IC), Daniela Bertolini Depizzol (IC), Thiago Oliveira dos Santos (IC) e Anderson Coser Gaudio* (PQ) - anderson@npd.ufes.br.

Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo - Av. Fernando Ferrari, 514 - Goiabeiras 29075-910 Vitória, ES.

Palavras-Chave: *Gamess, Mopac, Tinker.*

*MoCalc: Interface de Cálculo Molecular*¹ é uma interface gráfica para gerenciamento de cálculos moleculares capaz de controlar a operação dos programas Gamess, Mopac, Babel e Rasmol. MoCalc gerencia a preparação de arquivos de entrada, a submissão de cálculos, a análise dos resultados e a visualização das estruturas químicas envolvidas. MoCalc também é capaz de executar cálculos de algumas propriedades, como índices de reatividade. Sua primeira versão foi disponibilizada à comunidade científica em Janeiro de 2004. Em Julho desse mesmo ano a versão 1.1, com correções e melhoramentos, começou a ser distribuída. Desde então, MoCalc já foi descarregado por pesquisadores de mais de trinta países. Por meio de trabalho em paralelo, novas modificações foram feitas na estrutura do programa para permitir a inclusão do pacote de cálculos de mecânica e dinâmica molecular Tinker. Uma versão experimental dessa funcionalidade foi mostrada na 27^a RA SBQ, em Junho de 2004. Esta comunicação tem como objetivo divulgar a versão 2.0 do software MoCalc. Nesta nova versão, cálculos de energia molecular, minimização de energia molecular e busca conformacional baseados em mecânica molecular podem ser executados a partir de sua interface gráfica. Foram incluídas rotinas para a conversão dos arquivos de entrada e saída do Tinker para arquivos de entrada de Gamess e Mopac e vice-versa. Novas propriedades como distâncias entre átomos, propriedades termodinâmicas e frequências vibracionais podem ser extraídas com facilidade dos arquivos de saída de Gamess e Mopac. Os resultados são exibidos em tabelas e podem ser facilmente transportados para planilhas, como Excel, e editores de texto, como Word. Infelizmente houve necessidade de suprimirmos a versão em português de MoCalc. A manutenção desta e da versão em inglês ficou custosa demais. Portanto, a partir de agora somente será distribuída a versão em inglês de MoCalc.

(CNPq)

1. Depizzol, D. B.; Paiva, M. H. M.; Dos Santos, T. O.; Gaudio, A. C., MoCalc: A New Graphical User Interface for Molecular Calculations. *J. Comp. Chem.* **2005**, 664-665, 171-174.

Joice Terra¹ (PQ), Donald E. Ellis² (PQ), Jean Guillaume Eon³ (PQ), Carlos B. Boechat⁴ (PQ), Alexandre M. Rossi¹ (PQ)

¹Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro. E-mail: joice@cbpf.br

²Dept. of Chemistry and Materials Research Center, Northwestern University, Evanston, IL 6020.8

³Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

⁴Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niteroi.

PALAVRAS – CHAVES lead hydroxyvanadinite, electronic structure, Rietveld refinement

Apatites are generally described in the hexagonal symmetry group $P6_{3/m}$ and expressed as $A_{10}^{2+} (BO_4)_6^{3-} X_2$. These apatites can easily accommodate a great variety of substitutions, both anionic and cationic. The interest in apatite compounds has grown in the last years due to their applications in medicine, materials science and environment. Recently we suggested that a complete or partial substitution of the phosphate by the vanadate group in hydroxyapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, could provide new redox properties to this material. Following investigation of the $A_{10}(VO_4)_6(OH)_2$ compounds, we synthesize hydroxyvanadinite (OH-VA), $Pb_{10}(VO_4)_6(OH)_2$, and characterize its crystallographic structure using Rietveld refinement of XRD patterns. The local structure was studied by XAS and Raman spectroscopies; the structure is isomorphic to VA, in agreement with the X-ray diffraction model. Density functional electronic structure calculations reveal the ionic-covalent interaction of Pb with its oxygen ligands at both Pb(1) and Pb(2) sites in OH-VA as well as in VA. Pb is confirmed to be essentially divalent at both sites. The VO_4 group reveals strong covalent V-O interaction, with net Mulliken charge $(VO_4)^Q$, $Q=-2.81e$ in OH-VA and $-2.79e$ in VA. This shows the insensitivity of the vanadate to OH⁻ and Cl⁻ species in the OH channel. The OH charge of $-0.85e$ is close to the formal charge of $-1e$. The partial densities of states and the charge density map show very little Pb 6s-6p hybridization. Although some aspherical contributions can be seen in the Pb(2)-triangle plane, they are small compared to the stereoactive “lone-pair” distribution proposed in some previous works as a mechanism to explain displacement of anions along the channel by Pb(2). In view of the much-discussed sensitivity of Pb-OH interaction in determining local structure, we have considered effects of varying the hydroxyl position along the channel.

(The authors thank CNPq -Conselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico of Brazil, CNRS - Centre National de la Recherche Scientifique of France and more particularly the Laboratoire de Catalyse (Lille, France) for Raman data and the LNLS (Laboratoire Nacional de Luz Sincrotron / Campinas, Brazil) which supported this work. Electronic structure calculations were performed in part on a Cray T94 at the Supercomputing Center of the Federal University of Rio Grande do Sul.)

Density-based Globally Convergent Trust-Region Methods for Self-Consistent Field Electronic Structure Calculations: Theory, Basic Algorithm and Practical Behavior

Juliano B. Francisco¹(PQ), José Mario Martínez¹(PQ), Leandro Martínez²(PG)

¹Department of Applied Mathematics, IMECC, UNICAMP

²Department of Physical Chemistry, IQ, UNICAMP (lmartinez@qm.unicamp.br)

Hartree-Fock, Convergence, Trust-Region Methods

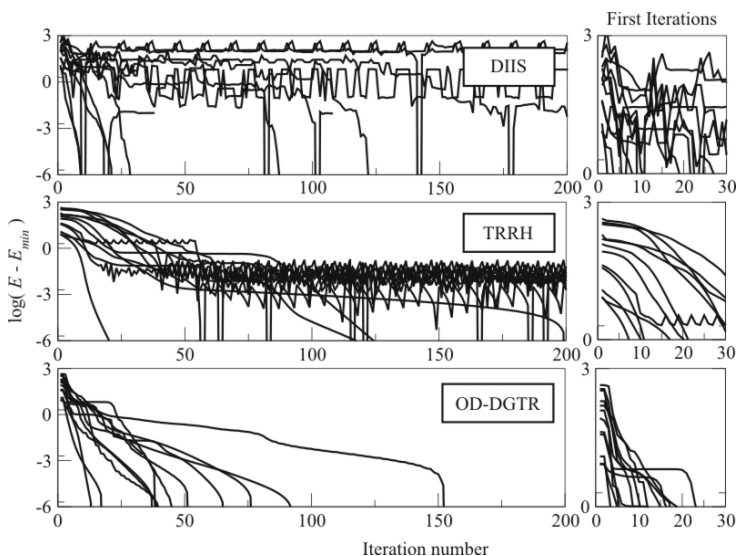
Recent developments on the mathematical theory of self-consistent field (SCF) electronic structure calculations have provided algorithms of increased robustness¹⁻⁵. Robustness, efficiency and user-independence are required for SCF calculations to become routinely used for obtaining the electronic structure of complex molecular systems, and also for the algorithms to be used safely by non-experts.

Trust-region methods comprise an important class of optimization algorithms. The fundamentals of trust-region strategies are the following: minimize a quadratic approximation of the objective function in order to obtain a new *trial* point. If the function value had a sufficient decrease relative to the decrease predicted by the quadratic approximation, accept the trial point as the new iterate. Otherwise, reduce the trust-region, which means that the minimization of the quadratic model is performed in a smaller region around the current point. This reduction of the trust region is performed until a sufficient decrease of the energy is achieved. A precise implementation of this strategy leads to algorithms which are globally convergent, meaning that convergence to a critical point of the original problem is guaranteed^{1,5}.

Recently, Thogersen *et al.* and the authors of the present work started working on the application of trust-region strategies for the SCF problem¹⁻³. Thogersen *et al.*, addressed the problem of minimizing the energy as function of the density matrix originally in Hartree-Fock (HF) and more recently Kohn-Sham density functional theory SCF calculations^{2,3}. Their approach is very interesting, but it is not a rigorous application of a full-featured trust-region method. In this work we develop the theory and the basic algorithm required for a globally convergent algorithm for SCF calculations based on density matrices. Our approach has a close correspondence with the work of Thogersen *et al.*, but the precise use of the trust-region structure provides the algorithm with global convergence properties and the use of the structure of the energy function to define the how trust regions are reduced provide the method with very nice practical behavior even without accelerations.

The global minimization of this quadratic model, subject to the idempotency of the density matrix and the rank constraint, coincides with the fixed-point iteration. We prove that the global minimization of this quadratic model subject to the restrictions and smaller trust regions corresponds to the solution of level-shifted equations. The precise implementation of algorithms leading to global convergence is stated and a proof of global convergence is provided. The reduction of the trust region is performed by a strategy that uses the structure of the energy originally used by in the ODA algorithm of Cancès and Le Bris⁴.

The figure summarizes the convergence results of the present algorithm for systems with convergence instabilities⁵. The comparison clearly shows that while DIIS has a quite unpredictable convergence behavior as is known. The TRRH method of Thogersen *et al.* provides a smooth decrease of the energy only in the first iterations (the current point is far from the solution). Finally, the OD-DGTR method presented here provides a relatively fast and smooth convergence both far and near the solution of the problems, as predicted by theory. This algorithm may be routinely used as a safeguard for convergence when oscillations or divergence are detected.



1. J. B. Francisco, J. M. Martínez, L. Martínez, J. Chem. Phys. 121, 10863 (2004).
2. L. Thogersen *et al.* J. Chem. Phys. 121, 16, 2004.
3. L. Thogersen *et al.* J. Chem. Phys. To appear, 2005.
4. E. Cancès, C. Le Bris, Int. J. Quantum Chem. 79, 82, 2000.
5. J. B. Francisco, J. M. Martínez, L. Martínez, to be published, 2005.

This work was supported by FAPESP, CNPq and UNICAMP.

Molecular Dynamics Simulations of Ligand Dissociation from Thyroid Hormone Receptors: Evidence of the Likeliest Escape Pathway and its Implications for the Design of Novel Ligands

Leandro Martinez¹(PG), Paul Webb²(PQ), Igor Polikarpov³(PQ), Munir S. Skaf¹(PQ)

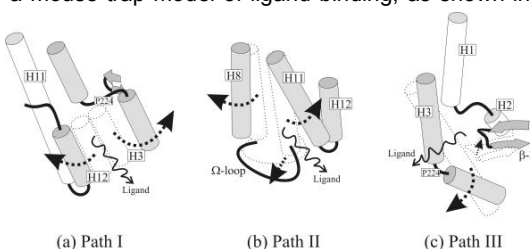
¹Department of Physical Chemistry, IQ, UNICAMP (lmartinez@iqm.unicamp.br)

²Diabetes Center and Metabolic Research Unit, University of California at San Francisco, USA.

³Institute of Physics of São Carlos, University of São Paulo.

Thyroid Hormone, Dissociation, Molecular Dynamics

The nuclear receptor (NR) superfamily comprises the largest group of ligand-dependent transactivation factors and is a major target for pharmaceutical development.¹ Thyroid Hormone Receptors (TRs) are ligand-dependent transcription factors that mediate the biological activity of thyroid hormones. Several crystallographic structures of ligand-bound ligand binding domains (LBD) of different nuclear receptors have been reported assessing the role of ligands in signaling and LBD conformational changes. These structural models revealed that the holo-LBD is more compact than the apo-LBD and that the ligand is totally buried inside the LBDs. The most relevant insight concerning the mobility of the LBD comes from the structure of the apo-Retinoic Acid Receptor, in which the H12 is folded apart from the LBD, suggesting a mouse-trap model of ligand binding, as shown in Figure 1(a): The ligand could enter the binding pocket through the aperture formed by the displacement of H12, which would then close trapping the ligand².



Very recently, we have performed a large set of simulations on ligand dissociation from TRs to probe a range of dissociation paths using Locally Enhanced Sampling Molecular Dynamics. We have concluded that three different mechanisms may exist for ligand dissociation in TRs (figure above (a)-(c)), but their relative importance and the pertinent molecular details could not be addressed by the technique employed³. We have now used Steered Molecular Dynamics

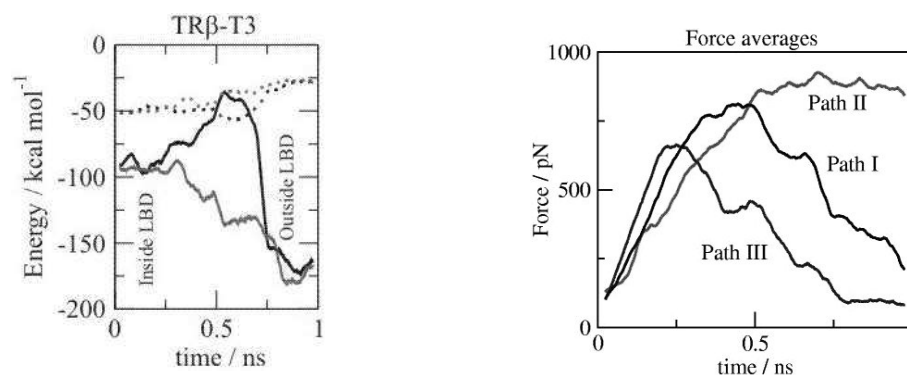
(SMD) simulations to study ligand dissociation along those three paths. In SMD, an external force is applied to the ligand in order to induce dissociation. The strength of this force is constantly being modulated by the resistance that the environment (ligand-protein interactions, for example) provides to dissociation. The lower the force required to induce dissociation, the more favored the dissociation path induced is expected to be. The present simulations are able to qualitatively address the following questions: Which is the most favored ligand dissociation path? Why is this path favored over the others? Which insights the knowledge of this path provides for the development of novel ligands of pharmacological interest?

The average force profiles for each of the paths in the simulations performed here are shown in the figure on the left. As can be clearly seen, the force required to promote dissociation along Path III is smaller than in the other two paths.

The reason for Path III being favored over the other two paths is that the hydrophilic head of the ligand dissociates directly into the aqueous environment outside the protein. The figure on the right shows a comparison of the vdW (dotted) and electrostatic (solid) interactions of the ligand with the environment during dissociation through Paths I and III: While the electrostatic interactions become increasingly more favorable during dissociation along Path III (grey), an important loss of these interactions are observed during dissociation through Path I (black) because the hydrophilic head of the ligand must cross the hydrophobic binding pocket during dissociation⁴. We argue that for the development of ligands of high affinity one should concentrate on increasing the interactions of the ligand in the region opposite to the one that involves dissociation through Path III. Correlations with experimental observations are discussed.

References: 1. K. W. Nettles, G. L. Greene, *Ann. Rev. Physiol.* 67, 309 (2005). 2. W. Bourget *et al.* *Nature* 375, 377 (1995). 3. L. Martínez *et al.* *Biophys. J.* to be published (2005). 4. L. Martínez, P. Webb, I. Polikarpov, M. S. Skaf, in preparation, 2005.

FAPESP, CNPq, UNICAMP



Kelson C. Lopes¹(PG), Alessandra M. Tavares²(PQ), Regiane C.M.U. Araújo¹(PQ), Silmar A. do Monte¹(PQ), Elizete Ventura¹(PQ), Claudia F. Braga¹(PQ) e Mozart N. Ramos³(PQ)

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58036-300, João Pessoa (PB)

²Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão (CEFET-MA), 91965-000, Maranhão (MA)

³Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50739-901, Recife (PE)

Corresponding author: kelsoncarvalho@yaho.com.br (✉)

Palavras-Chaves: DFT/B3LYP, DFT/PBE, Hydrogen-Bonded Complexes

Este trabalho trata da investigação dos complexos de hidrogênio C_2H_2 -HF, $C_2H(CH_3)$ -HF e $C_2(CH_3)_2$ -HF utilizando os métodos B3LYP/6-31++G(d,p) e PBE/6-31++G(d,p). Os parâmetros intermoleculares considerados neste estudo são: distâncias de ligação de hidrogênio, energia de estabilização incluindo BSSE e ZPE, e os valores de transferência de carga considerando as seguintes partições de Mulliken, NPA, CHelpG e MK. Os dois tipos de cálculos mostram que os valores das distâncias intermoleculares destes complexos de hidrogênio seguem a seguinte ordem: $R_H(C_2H_2-HF) > R_H(C_2H(CH_3)-HF) > R_H(C_2(CH_3)_2-HF)$. Os valores de energia e de transferência de carga intermolecular são apresentados nos gráficos da Figura 1 abaixo:

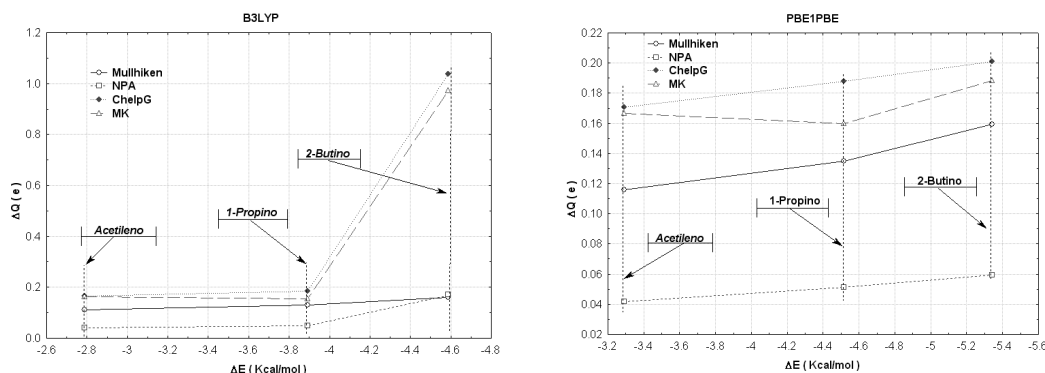


Figura 1. Gráficos dos valores de energia corrigida versus transferência de carga intermolecular com os métodos B3LYP/6-31++G(d,p) e PBE/6-31++G(d,p) dos complexos de hidrogênio Acetileno-HX, Propino-HX e 2-Butino-HX.

De acordo com estes gráficos, pode ser observado que os valores de energia e de transferência de carga seguem a mesma tendência ao longo da série estudada, independente da partição de carga empregada, devendo ser destacado o aumento pronunciado dos valores de transferência de carga MK e ChelpG com o funcional híbrido B3LYP para o complexo 2-Butino:

$$\Delta E(C_2H_2-HF) < \Delta E(C_2H(CH_3)-HF) < \Delta E(C_2(CH_3)_2-HF)$$

$$\Delta Q(C_2H_2-HF) < \Delta Q(C_2H(CH_3)-HF) < \Delta Q(C_2(CH_3)_2-HF)$$

Este fato evidencia a relevância do fenômeno de transferência de carga no estudo de sistemas formados por ligação de hidrogênio, mostrando que quanto maior a quantidade de carga transferida do hidrocarboneto insaturado para a espécie HF, maior a energia intermolecular. Outro aspecto importante com respeito a estes sistemas está relacionado à substituição de átomos de hidrogênio por grupos metila nas cadeias de hidrocarbonetos insaturados [C_2H_2 , $C_2H(CH_3)$ e $C_2(CH_3)_2$], sugerindo a importância do efeito indutivo destes grupos na estabilização destes complexos de hidrogênio. Deve ser destacado que os valores da energia de estabilização dos complexos calculados com método PBE são maiores do que os correspondentes valores B3LYP.

(CAPES e CNPq)

UM ESTUDO DFT/B3LYP DE PROPRIEDADES MOLECULARES DE COMPLEXOS DE HIDROGÊNIO HETEROCÍCLICOS

Gregório E. L. de Melo¹(IC), Jefferson J. S. da Silva¹(PG), Kelson C. Lopes¹(PG), Boaz G. Oliveira¹(PQ), Claudia F. Braga¹(PQ), Elizete Ventura¹(PQ), Regiane C. M. Araújo¹(PQ) e Mozart N. Ramos²(PQ)

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58036-300, João Pessoa (PB).

²Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50739-901, Recife (PE)

Corresponding author: kelsoncarvalholopes@yahoo.com.br (✉)

Palavras-Chaves: DFT/B3LYP, Ligação de Hidrogênio, Heterociclos

Introdução.

Este trabalho trata de uma investigação DFT/B3LYP/311++G(d,p) dos complexos de hidrogênio Oxirana-HX e Metil-Oxirana-HX com X=F, Cl e CN. Estes complexos de hidrogênio são considerados intermediários de reações de adição eletrofílica de espécies HX aos heterociclos de três membros Oxirana e Metil-Oxirana. A formação da ligação intermolecular se dá devido à transferência de carga do heteroátomo no anel para o hidrogênio deficiente em elétrons das espécies HX. A elucidação das propriedades intermoleculares, como distância, energia e frequência de estiramento, desses complexos de hidrogênio, tem auxiliado na comprovação dos mecanismos de reações de abertura de heterociclos. Neste contexto, a otimização de geometria dos monômeros e dos complexos de hidrogênio Oxirana-HX e Metil-Oxirana-HX permitiu avaliar (i) tendências sistemáticas ao longo da série HX e (ii) o efeito indutivo do grupo metila, com respeito aos parâmetros intermoleculares. A ligação de hidrogênio nestes sistemas é denominada *não-linear* devido às interações secundárias de longo alcance entre os grupos eletronegativos em HX e os hidrogênios axiais nos heterociclos.

Resultados e Discussão.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados B3LYP/6-311++G(d,p) para a distância, energia e frequência intermolecular dos complexos de hidrogênio Oxirana-HX e Metil-Oxirana-HX.

Tabela 1. Parâmetros intermoleculares B3LYP/6-311++G(d,p) dos complexos de hidrogênio heterocíclicos Oxirana-HX e Metil-Oxirana-HX.

	H ₃ C-C ₂ H ₃ O---HF	H ₃ C-C ₂ H ₃ O---HCl	H ₃ C-C ₂ H ₃ O---HCN
R _H (Å)	1,649	1,754	1,995
ΔE (kJ mol ⁻¹)	44,86	30,05	23,84
ν _{Lig-H} (cm ⁻¹)	254,3	185,2	159,6
	C ₂ H ₄ O---HF	C ₂ H ₄ O---HCl	C ₂ H ₄ O---HCN
R _H (Å)	1,662	1,786	2,009
ΔE (kJ mol ⁻¹)	42,99	28,40	22,91
ν _{Lig-H} (cm ⁻¹)	225,6	155,7	124,7

Conforme pode ser observado a partir dos valores apresentados na Tabela 1, à medida que o hidrogênio da espécie HX torna-se mais deficiente de elétrons, maior a tendência de formação do complexo de hidrogênio conferindo, assim, maior reatividade às reações de abertura dos heterociclos em presença de HF. Com respeito aos complexos de metil-oxirana, pode ser mostrado que o efeito indutivo do grupo metila tem a tendência de facilitar a abertura do anel heterociclo em comparação com os complexos de oxirana. Estudos do efeito solvente para esses complexos de hidrogênio com a oxirana vem corroborar que estes sistemas em solução aquosa apresentam mecanismos S_N2, enquanto que, para os complexos com metil-oxirana, que é um heterociclo assimétrico, o mecanismo de abertura do anel é do tipo S_N1, com a formação do carbocátion no carbono substituído.

(CAPES, CNPq)

Obtenção de Curvas de Energia Potencial para sistemas diatômicos usando as q-Funções.

Cristiano de S. Esteves¹(PG), Heibbe C. B. de Oliveira¹(PG), Luciano Ribeiro¹(PG), Ricardo Gargano²(PQ) e Kleber. C. Mundim¹(PQ).

csesteves@unb.br

¹Instituto de Química, UnB, Caixa Postal 04478, Brasília, DF, 70904-970, Brasil.

²Instituto de Física, UnB, Caixa Postal 04455, Brasília, DF, 70904-970, Brasil.

Palavras-Chaves: *q-exponenciais, SEP, GSA.*

O ponto de partida para se estudar teoricamente os processos colisionais reativos, tanto do ponto de vista quântico quanto clássico, é a determinação da superfície de energia potencial (SEP) do sistema reacional. A SEP é uma função que fornece a energia potencial para cada configuração geométrica dos núcleos. Dessa forma, a SEP governa o movimento dos núcleos durante o processo de colisão, tornando-se assim a responsável direta da dinâmica de colisão e da reatividade do sistema.

Uma maneira de se determinar a SEP de um sistema reativo consiste em determinar uma função analítica que descreva as interações do sistema e, conseqüentemente, reproduza com a maior exatidão possível as informações abordadas teoricamente. A determinação de uma função, que cubra todo o espaço de configurações dos átomos e que ajuste bem os dados do potencial, não é tarefa muito simples. Esta dificuldade surge na escolha das formas analíticas e dos métodos de ajustes que melhores representam as energias *ab initio* de tais sistemas [1].

Em geral, para testar a viabilidade de novas formas funcionais e métodos de ajustes de SEP, utiliza-se como ponto de partida o ajuste de curvas de energia potencial de sistemas diatômicos. Sistemas como Li_2 , H_2^+ e LiH são moléculas muito simples que podem ser tratadas com grande exatidão. Assim, não é uma surpresa que elas sejam usadas para testar aplicações de novas metodologias.

Neste trabalho, apresentamos novas formas funcionais para ajustes de curvas de energia potencial de sistemas diatômicos (Li_2 , H_2^+ e LiH). Tais funções são definidas como q-Bond-Order (qBO) e q-Rydberg Generalizada (qRyd), as quais são obtidas trocando as exponenciais convencionais das funções Bond-Order (BO) e Rydberg Generalizada (Ryd) por q-exponenciais. A função q-exponencial, que surge naturalmente da Estatística não-extensiva proposta por Tsallis, é uma generalização da função exponencial convencional. A qBO e a qRyd apresentaram uma maior flexibilidade quando comparadas às formas funcionais BO e Ryd, desta forma as novas funções propostas ajustam melhor as curvas de energia potencial de sistemas diatômicos.

O sucesso do ajuste é, em parte, devido à q-função que é mais flexível do que as funções convencionais. Um outro aspecto importante no ajuste é o método utilizado na obtenção dos coeficientes que melhor ajustam as funções aos pontos experimentais. As técnicas usuais utilizadas para determinar tais coeficientes, geralmente são baseadas em métodos gradientes. Como estas técnicas constituem métodos de busca de mínimos locais, elas não permitem determinar ou distinguir os diferentes mínimos existentes. Neste caso, é necessário procurar outras técnicas que possam dar uma idéia mais ampla da localização dos possíveis mínimos. Atualmente, a técnica mais sofisticada para atacar tal problema é a de busca aleatória baseada no método Monte Carlo com temperatura dependente do tempo. Em nosso caso, fazemos uso do procedimento denominado, em inglês, por *Generalized Simulated Annealing* (GSA) [2] acoplado ao método gradiente Simplex. (CNPQ)

[1] A. F. A. Vilela, J. J. Soares Neto, K. C. Mundim, M. S. P. Mundim, R. Gargano, *Chemical Physics Letters* **359**, 420 (2002)

[2] K.C. Mundim and C. Tsallis, *Int. J. Quantum Chem.*, **58**: (4) 373-381 (1996).

VISIBLE PHOTOLUMINESCENCE IN DISORDERED BST PEROVSKITES: THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY

IÊDO A. SOUZA^{1,*} (PQ), MARIA F. C. GURGEL² (PQ), LUÍS P. S. SANTOS² (PQ), SÉRGIO CAVA³ (PQ), MÁRCIO S. GÓES¹ (PG), CARLOS O. PAIVA-SANTOS¹ (PQ), MÁRIO CILENSE¹ (PQ), IÊDA L. V. ROSA² (PQ), ELSON LONGO^{1,2} (PQ)

1- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, R. Francisco Degni, s/n, Bairro Quitandinha, CEP: 14801-970, Araraquara-SP, Brazil.

2- Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, Km 235, CEP: 13560-905, São Carlos- SP, Brazil.

3- Centro Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av Carlos Cavalcanti, 4748, CEP: 84035-090, Ponta Grossa-PR, Brazil.

*e-mail: iedo@posgrad.iq.unesp.br

KEYWORDS: TITANATE, PHOTOLUMINESCENCE, DISORDERED STRUCTURE

Semiconductors of titanate-type compounds have presented lots of luminescence phenomena. Various hypotheses were proposed to explain the PL phenomenon in crystalline or disordered ABO_3 ($B = Ti$ and $A = Ba, Sr, Ca$ and Pb) compounds. These perovskites form one of most important classes of materials who have attracted considerable attention since they present various applications due to its physical and non-linear electro-optical devices.

This work reports the theoretical and experimental study of the intense photoluminescence observed at room temperature in $Ba_{0.45}Sr_{0.55}TiO_3$ disordered powder obtained by the polymeric precursor method. The experimental results from Raman, XRD, Rietveld refinements, Uv-Vis and photoluminescence measurement were combined to theoretical periodic ab-initio quantum-mechanical study using CRYSTAL98 program. Two periodic models using a $1 \times 1 \times 2$ supercell were built based on the Rietveld refinement results for the structure of BST. The first model represents the BST crystalline structure and the second model represents its disordered one. The disordered model was simulated by the displacement of the $Ti1-O3$ by a 0.5 \AA , along the c axis. For simulating this new BST structure it was used the ATOMDISP option in CRYSTAL98 program. These models were used to study structural and electronic properties by the DOS, structure of band, electronic density (Figure 1) of the ordered and disordered BST. The results indicate the presence of intermediary energy levels in the band gap by the break symmetric. These intermediary levels belong to the $2p_x, 2p_y, 2p_z$ atomic orbital of oxygen atom and they induce to the decrease of the gap band in the disordered material. The reduction of the experimental value of the optical gap from the crystalline phase compared to the amorphous phase indicates the appearing of intermediary levels in the band gap. This suggesting that the theoretical models employed in this work are consistent to understand the photoluminescence phenomenon of this material.

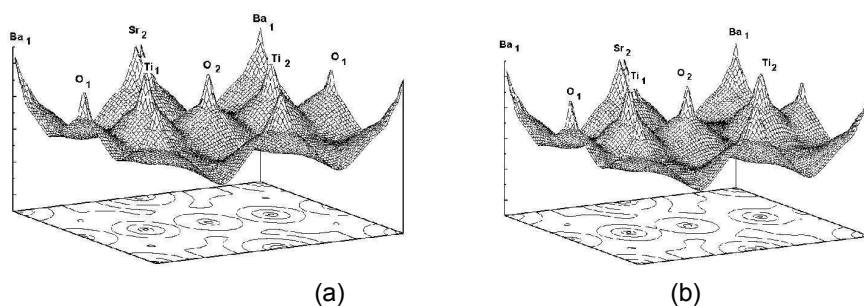


Figure 1- Electronic density of the oxygen and titanium atoms of the BST for the (a) ordered and (b) disordered structures.

Agradecimentos: FAPESP, CNPq, CAPES, UNESP.

Lúcia Fernanda C. da Costa Leite*¹ (PQ), Flávia De Toni Uchôa² (PG), Maria do Carmo Alves de Lima² (PQ), Suely Lins Galdino² (PQ), Ivan da Rocha Pitta² (PQ), Marcelo Zaldini Hernandez³ (PQ)

luciacl@terra.com.br

¹Depto. Química, UNICAP, Recife-PE, Brasil

²Depto. Antibióticos - UFPE, 50670-90, 1 Recife-PE, Brasil

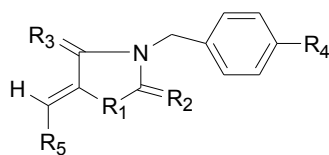
³LQTM, Depto. Ciências Farmacêuticas, UFPE, 50740-521, Recife-PE, Brasil

keywords: heterocyclic derivatives, Docking, COX-2

Cyclooxygenase (COX) is an endogenous enzyme that catalyzes the first committed step in the conversion of arachidonic acid into prostaglandins and thromboxanes. These molecules mediate different important functions in the gastric, renal and hematic systems and regulate different processes like inflammation and body temperature [1]. COX is competitively inhibited by a group of drugs known as non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs). Their action results in the anti-inflammatory, analgesic, antipyretic and antithrombotic activity exhibited by this group of molecules. Members of this group include well known therapeutic agents like aspirin, diclofenac, ibuprofen, indomethacin or naproxen [1]. Both isoforms of the enzyme cyclooxygenase (COX-1 and COX-2), responsible for prostaglandin synthesis, have enabled us to develop drugs capable of sparing the gastric mucosa. The second isoform, COX-2, is induced during the inflammation process. The COX-2 enzyme is a major therapeutic target for inflammatory diseases, since selective inhibitors have been shown to significantly reduce gastrointestinal and renal side effects compared to classical NSAIDs.

Thiazolidinic and Imidazolidinic derivatives, were synthesized, characterized and tested as anti-inflammatory agents using the carrageenin induced rat paw edema model and the first five heterocyclic compounds (1-5) were used for Docking studies.

Predicting how small molecules interact with biological macromolecule targets is of fundamental importance. In this work, the docking analysis was firstly carried out on the COX-2 binding site (structure 6COX – PDB code), from RCSB Protein Data Bank (<http://www.rcsb.org/pdb>) where all molecules were generated based on the coordinates of the molecule SC-558 (6COX). The SC-558 agonist was extracted from the complex, and during the calculations the active-site was defined inside a cubic box centered in co-crystallized ligand and with about 18Å in each side. Inside this pre-defined region, the grids of probe atom interaction energies were computed with a resolution of 0.203Å and the ligand probes were then docked using the Lamarckian Genetic Algorithm (LGA) and the 50 lowest energy structures were stored for further analysis. The docking analysis of the first five heterocyclic compounds (1-5) were carried out by means of the Autodock v3.0.5 program and using the default parameters for all the variables, except for the number of docking runs (50), the maximum number of energy evaluations on Genetic Algorithm-GA (25000000) and the maximum number of generations in GA (10000). The active site was treated as a rigid molecule whereas the ligands were treated as being flexible, i.e., all non-ring torsions are kept allowed (active). The structures and conformational analysis of heterocyclic compounds (1-10) were obtained through the application of AM1 method available in BioMedCache software [BioMedCACHe v. 6.1], using default setting for convergence criteria. The first results have shown that it was an interesting correlation between theoretical (Binding Energy) and experimental (% Edema Inhibition) data.



#	R1	R2	R3	R4	R5	Binding Energy (kcal.mol ⁻¹)	% Edema Inhibition (50 mg/Kg) in 5h
1	S	O	O	3-(4-methyl-benzyl)	5-(3-bromine-4-methoxy-benzilidene)	-8,68	27,45
2	S	O	O	3-(4-chlorine -benzyl)	5-(3-bromine-4-methoxy-benzilidene)	-8,57	38,7
3	S	O	O	3-(4-chlorine -benzyl)	5-(5-bromine-2-methoxy-benzilidene)	-9,28	61,2
4	S	O	O	3-(4-methyl-benzyl)	5-biphenyl-4-ylmethylene	-9,97	28,43
5	S	O	O	3-(4-chlorine -benzyl)	5-biphenyl-4-ylmethylene	-9,68	40,6

[1] Sureyya Olgen, Eiichi Akahob, Dogu Nebioglua, *Eur. J. Med. Chem.* 36 (2001) 747–770.

(CNPq, FACEPE, FINEP)

Nei Marçal^{1,2}(PG), Bernardo Laks²(PQ), Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos¹ (PQ) marcal@ifi.unicamp.br

1 - UERGS – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul – Caxias do Sul

2 - Departamento de Física Aplicada - DFA – Instituto de Física "Gleb Wataghin," Universidade Estadual de Campinas, 13081 Campinas, São Paulo, Brazil

PALAVRAS-CHAVES: Semiempirical Model, Polarons, Bipolarons.

Conjugated polymers have attracted considerable attention due to the possible insulator-to-metal transition as well to their optical and not usual magnetic properties in the presence of chemical or electrochemical doping.

Due to their special properties, these polymers present a great technological potential in the development and fabrication of optoelectronic devices such as organic transistors, light-emitting diodes, light modulators, nano wires, etc.

Our interest is to investigate the electronic structure of polymers formed by heterocyclic structures separated by vinyene linkages (Figure-1).

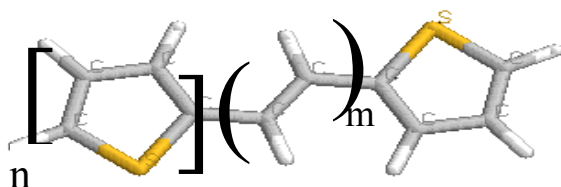


Figura 1- Heterocyclic structures separated by vinyene linkages.

The geometry optimization calculations for neutral, singly and doubly oxidized oligomers were performed using the Austin Method One (AM1) semiempirical technique for all the considered oligomer sizes. The density of states (DOS) of long chains (up to 400 rings) was obtained using the Negative Factor Counting (NFC) technique. The NFC method was originally proposed by Dean for the study of vibrational spectra of linear chains and later extended to the study of electronic structure. We have used the NFC technique coupled to a tight-binding (Extended Hückel - EHT) Hamiltonian. The use of simple EHT parametrization implies in the assumption of σ - π separability. In order to more accurately predict band gaps the formula for the off-diagonal elements, $H_{ij}^{\alpha\beta}$ in the EHT band calculation method was modified according to the form $H_{ij}^{\alpha\beta} = K_1(H_{ii}^{\alpha\alpha} + H_{jj}^{\beta\beta}) \exp(-K_2 R_{ij}^{\alpha\beta}) S_{ij}^{\alpha\beta}$. We employ the parametrizations of Sung Y. Hong and Dennis S. Marynick for constants K^1 and K^2 .

The results to the gap energy of the polymer considering several combinations of groups thienyl (T) and vinyene linkages (V) are show below:

Oligomers	gap (eV)
TVV	1.66
TVVV	1.62
TVVT	1.77
TVVVT	1.71
TVT	1.92
TVVTT	1.83

In this work we will show this and others combinations of heterocyclics and vinyene linkages, we will show also the possibility for these polymers, when submitted to a doping process, to reach a transition to the metallic regime.

(Thanks to CNPq, FAPESP and CENAPAD).

CONFORMATIONAL SEARCH WITH INVESTIGATION OF OPTICAL PROPERTIES AND ELETRONIC STRUCTURE IN PTE.

Nei Marçal¹(PG), Bernardo Laks¹(PQ), marcal@ifi.unicamp.br

¹ – Departamento de Física Aplicada - DFA – Instituto de Física "Gleb Wataghin," Universidade Estadual de Campinas, 13081 Campinas, São Paulo, Brazil

PALAVRAS-CHAVES: Oligomers, Semiempirical Model, Eletronic Structure.

In this work, we investigated the monomer ethylene-bridged-bithiophene (TET) and the dimer ethylene-bridged-bithiophene (TET)₂ with the interest of determining the more probable conformations of the oligomer and their electronic properties. Geometrical optimizations were carried out at semiempirical level using the Austin Method One (AM1) and Parametric Method 3 (PM3). The energy of the electronic transitions and their associated oscillator strength values were calculated for neutral oligomers. We have also employed Negative Factor Counting technique was used to find the electronic density of states (DOS).

We investigated the monomer ethylene-bridged-bithiophene (TET) (Figure 1) and the dimer ethylene-bridged-bithiophene (TET)₂ (Figure 2) with the interest of determining the more probable conformations of the oligomer and their electronic properties. We are interested in verifying which polymeric structure is generated from the most likely conformational structure of the oligomer.

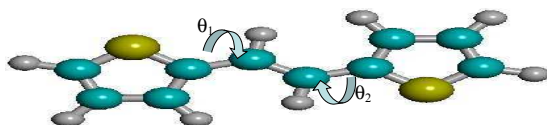


Figure 1 - Illustration of the monomer ethylene-bridged-bithiophene (TET).

In this work we intended to obtain the tendency of the geometric conformation of the polymer with the information about the oligomer obtained by the calculations. This is done by generating a multiconformational surface, plotting the heat formation as a function of the torsion angles (θ_1 and θ_2), according to the Figure 1, obtaining this way, the most probable oligomer and its geometric structure. After determining the most stable geometric conformation in multiconformational surface, we made a search to find out which configuration was the most stable when the dihedral angle θ_3 (formed among adjacent monomer) had been changed, as it can be seen in Figure 2.

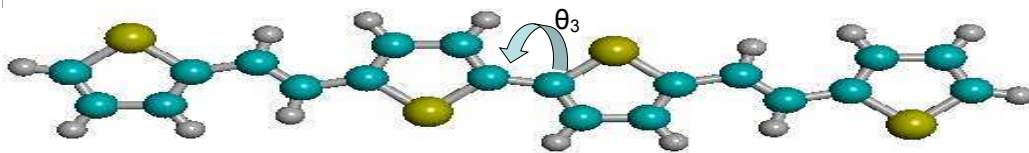


Figure 2 - Illustration of the dimer ethylene-bridged-bithiophene (TET)₂.

Both semiempirical calculus AM1 and PM3 showed which conformation geometric to monomer TET was the most likely conformation. Our results obtained with semiempirical PM3 model to (TET)₂ presented same the effects of the PT between thiophene rings, but these results were not good to compare to experimental data. The experimental data is related with the conformer obtained although calculus semiempirical AM1. Our calculus showed that PTE present a chain no planar due to interaction between thienyl rings. This interaction increase in case of PT, producing a greater torsion between thienyl rings.

When there is interaction among neighboring chains PTE, these tend for planar conformation due to packing effects. Besides it was observed that polymeric configuration present dihedral angles between rings smaller than found in PT. The planarity of the PTE produces the decrease of the band gap when compared to PT.

We noticed that, for both semiempirical calculus AM1 and PM3, as long as we increased the size of the oligomeric chain, the UV-vis absorption spectra assumed lower energy values, and the oscillator strength increases for the first absorption, while for the second absorption, the oscillator strength decreases. The structure band and the DOS the polymer indicate which trans-(PTE) have gap band smaller than PT. One explication by this, is the fact trans-(PTE) possess a major planarity cause ethylene-bridged. (Thanks to CNPq, CENAPAD)

Identification of Potential HIV-1 Non-Nucleoside Inhibitors by Virtual Screening

Andrei Leitão* (PG)¹, Adriano D. Andricopulo (PQ)², Carlos A. Montanari (PQ)³

andrei@dedalus.lcc.ufmg.br

¹ NEQUIM - Núcleo de Estudos em Química Medicinal - Depto. de Química - ICEx - UFMG

² CBME - Centro de Biotecnologia Molecular Estrutural - IFSC - USP

³ Instituto de Química de São Carlos - IQSC - USP

Keywords: pharmacophore, scoring function, vHTS.

Reverse transcriptase (RT) is an essential enzyme on the early phase of HIV cycle. This macromolecule is a heterodimer in which RNA single strand is converted to DNA double strand and incorporated to the host DNA in the following step. Non-nucleoside RT inhibitors (NNRTI) are small-sized molecules that act on allosteric binding site by inhibiting the RT catalytic activity. Therefore, the identification of molecules with potential for interaction on this site is a key-point in the early phase of drug discovery and development. Twenty six X ray co-complexes between NNRTI and RT were retrieved from PDB. The amino acids in the allosteric site were defined as being up to 10 Å far from the ligands. These sites were superimposed and the ligands' substructures were analyzed in order to define the pharmacophores (1VRT was chosen as a template, Figure 1a). The first query was made on UNITY program with only three hydrophobic points with tolerance equal to 1 Å (Figure 1b). Lipinski's rule of five was used as a pre-filter. A second filter (Figure 1c) was built on UNITY containing two hydrogen bonding properties - donor (LD) and acceptor (LA) that interact with the residue K101. Constraints based on the alpha carbon receptor site were added to this query (pink balls). UNITY queries reduced the ACB-Eurochem database with 98222 molecules down to 1388, which were then used as input for docking procedure.

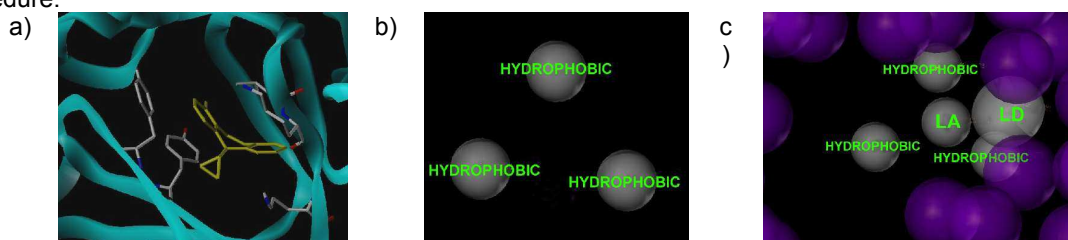


Figure 1 - Queries defined from the RT enzyme. (a) 1VRT site; (b) the first UNITY filter; (c) the second one

These molecules were docked on 1VRT RT site by means of FlexX program. The allosteric site was defined and an extra core subpocket was determined (amino acids closer than 5 Å from the ligand were selected). NNRTI nevirapine was included in the analysis in order to select the best molecules according to the score function. Figure 2 shows one example molecule and its score (nevirapine is shown for the sake of comparison).

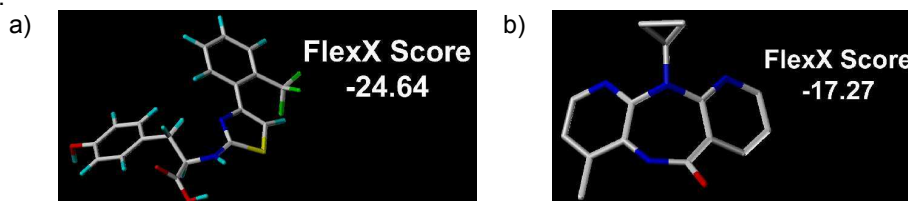


Figure 2 - Score values (kcal mol^{-1}) for one selected molecule (a) and nevirapine (b).

Some new molecular scaffolds were identified that maybe of use to further *in silico* investigations. ADME properties were calculated for selected molecules, and many of them fulfil the pre-requisites for druglike profile.

José R. S. Santos^{*} (PG)¹ e Antônio C. Pavão (PQ)¹
joribasan@bol.com.br

1-Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil
Palavras-chave: magnetismo, modelo de cluster, orbitais moleculares

O magnetismo da matéria é creditado ao movimento orbital dos elétrons, isto é, ao momento angular orbital e ao momento angular de spin do elétron. O estudo do magnetismo nos metais de transição ferro, cobalto e níquel tem atraído o interesse de vários pesquisadores ao longo dos anos uma vez que, tais metais, dentre outros aspectos, apresentam uma distribuição eletrônica bastante complexa. Nosso objetivo foi desenvolver um modelo molecular para o magnetismo no cobalto. Usamos o método Hartree-Fock (inicialmente sem correlação eletrônica e posteriormente com interação de configuração) e a Teoria da Funcional da Densidade, na qual utilizamos seis funcionais: B3LYP, BHLYP, BLYP, B3P86, BP86 e LSDA. Os conjuntos de bases utilizados foram lanl1dz, lanl1mb e 6-311 G(d,p). Focamos a pesquisa no cálculo dos estados de spin tripleto, quinteto e septeto do Co_2 . A distância interatômica é igual ao valor experimental da constante de rede, 2,5061 Å. Verificamos que apenas o estado quinteto forneceu informações corretas no que diz respeito às propriedades magnéticas observadas experimentalmente. De acordo com a teoria de Stoner, que é reconhecidamente útil para racionalizar a existência de ferromagnetismo em metais de transição, o nível de Fermi deve ter estados altamente localizados. Nossos cálculos mostraram que o nível de Fermi, identificado como o HOMO, corresponde a um estado antiligante, e portanto localizado, em concordância com o critério de Stoner. O momento magnético do cobalto apresenta valor de $1,715\mu_B$. Para o modelo molecular que propomos, no estado de spin quinteto existem dois spins paralelos em cada centro de cobalto ($S=1$). De acordo com Stearns, os elétrons d é que são, de fato, importantes para o ferromagnetismo, enquanto que a contribuição dos elétrons s é pequena. Ao analisarmos a população de spin do estado quinteto do Co_2 comprovamos que cerca de 90% do momento magnético ($1,796$ de população de spin 3d e $0,202$ do orbital 4s, de acordo com resultados DFT B3LYP) é devido aos elétrons 3d. Verificamos também que os valores calculados de larguras das bandas s e d, desdobramento de spin e profundidade da banda s estão bastante próximos dos valores experimentais. Estes resultados mostraram que o modelo de cluster molecular que utilizamos pode ser bastante útil para descrever o magnetismo 3d.

Apoio CNPq

Rodrigo Gester¹ (PG), Hardiney Martins^{1,*} (PG), Jordan Del Nero¹ (PQ), Sanclayton Moreira¹ (PQ), Rubens Silva¹ (PQ), Kaline Coutinho² (PQ), Sylvio Canuto² (PQ)

¹ Física de Materiais da Amazônia, Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém, (PA)

² Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970, São Paulo (SP) hardiney@ufpa.br

Palavras Chaves: Carotenóides, QM/MM, Ácidos Graxos.

Os estudos de óleos vegetais têm grande importância na Amazônia devido ao fato de serem encontrados em abundância na região e possuírem pequeno valor agregado em sua forma bruta. Dois exemplos destes óleos são o de Buriti e Mamona. Ambos apresentam, em sua composição ácidos graxos. Entre eles o mais importante é o ácido oléico ($C_{18}H_{33}COOH$) e o ácido ricinoléico ($C_{18}H_{30}OHCOOH$), existentes no óleo de Buriti e mamona, respectivamente. Os ácidos carboxílicos são base destes ácidos orgânicos, sendo os óleos vegetais compostos de ácidos graxos, que são ácidos carboxílicos de peso molecular elevado, sendo as propriedades do grupo funcional devido à hidroxila. O ácido ricinoléico, que é responsável por 89,5% da composição do óleo de mamona, ou seja, quase uma substância pura, permite que a mamona tenha a propriedade de solubilidade em álcool. Essa característica possibilita sua utilização na fabricação do biodiesel, por exemplo. A principal diferença do ácido ricinoléico para os demais ácidos graxos é a presença de um grupo hidroxila no carbono 12 e uma ligação dupla. O *cis* ácido oléico ($C_{18}H_{33}COOH$) é ácido graxo insaturado, pertence a uma classe de compostos orgânicos chamados de lipídeos. O β -caroteno ($C_{40}H_{56}$) também está presente em óleos vegetais e pertence à família dos carotenóides sendo responsável pela pigmentação que vai do amarelo ao vermelho. O β -caroteno tem propriedades anti-oxidantes que ajudam a neutralizar os radicais livres e é fundamental o entendimento da interação com ácidos graxos, já que o β -caroteno pode extinguir o oxigênio singleto, que pode induzir alterações pré-cancerígenas nas células. Muitos cientistas acreditam que o consumo de frutos e vegetais ricos em β -caroteno exerce um efeito protetor contra o desenvolvimento de certos câncers, especialmente o câncer do pulmão. Estudos mais recentes sugerem ainda que o β -caroteno pode reduzir o risco de doenças coronárias.

Frente a estas características realizamos um estudo comparativo entre estes ácidos graxos e o *trans* β -caroteno. As geometrias foram otimizadas em nível B3LYP com o conjunto de bases 6-31G*. No segundo passo realizamos a construção da estrutura líquida implementando o tratamento seqüencial Monte Carlo/Mecânica Quântica (S-MC/QM), sendo todo o processo de simulação realizado através do programa DICE, à temperatura ambiente e densidade 10^{-3} g/cm³, no ensemble NVT. As interações moleculares foram descritas pelo potencial Lennard-Jones somado ao potencial de Coulomb. Os parâmetros usados na descrição dos potenciais foram extraídos do OPLS *All-Atom Force Field*. A simulação do soluto (*trans* β -caroteno) com os solventes (ácido oléico ou ácido ricinoléico), na relação de uma molécula de soluto para 1000 moléculas de solvente em uma caixa de dimensões 250 x 120 x 120 Å, consistiu-se de duas etapas, primeiro realizamos um processo de termalização, onde executamos 4×10^8 passos Monte Carlo (MC) buscando configurações de equilíbrio. Em uma segunda fase, com configurações já no equilíbrio executamos 7×10^7 passos MC. Usando a função de auto-correlação do sistema, separamos configurações com menos de 15% de correlação estatística para subsequente cálculo do espectro de absorção na região do visível, implementado através do método ZINDO.

Para as medidas experimentais, utilizamos um monocromador da ACTON modelo 300i (precisão de 0,1 nm) com controle através de interface NCL com padrão RS232 e software SPECTRA SENSE. O tempo de integração para melhor performance foi de 500 ms. Durante as medidas adotamos como padrão a região entre 200 nm até 700 nm. A fonte utilizada de xenônio XBO de largo espectro e potência de 75 W.

Nossos resultados teóricos mostram as principais transições HOMO (π) – LUMO (π^*), sendo a transição de maior intensidade igual a 2.73 eV para a supermolécula de β -caroteno + *cis*-ácido oleico. Este valor está em boa concordância com nosso resultado experimental de 2.75 eV para o líquido β -caroteno + *cis*-ácido oleico. Essa transição é devida principalmente à característica do β -caroteno. Analisamos também o momento de dipolo de todo o sistema e comparamos as curvas teórica/experimental do espectro de absorção obtidas nesse estudo.

Agências Financiadoras: PROINT-UFPA/04-05, CAPES, CNPq, FAPESP.

Luciano Ribeiro² (PG), Geraldo J. da Silva¹ (PQ) e Kleber C. Mundim² (PQ)

lribeiro@unb.br

¹Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília-DF.

²Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF.

PALAVRAS-CHAVES : *Generalized Simulated Annealing, Disordered molecular systems, Liquid argon*

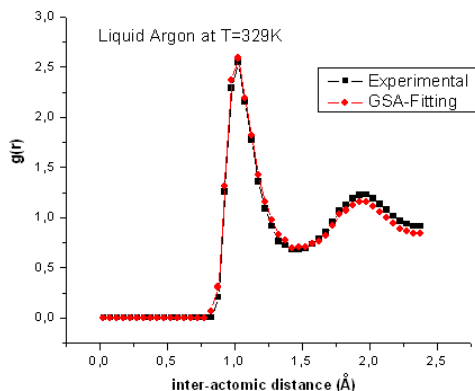
A present challenge in condensed matter physics is the understanding of the thermodynamic and structural properties of liquids. The analysis of diffraction data of disordered systems has been the lack of any general method for producing structural models that agree quantitatively with the data. Most analysis is extremely qualitative and based on a few features of the data, for example peak positions and coordination numbers derived from radial distribution functions. Therefore, it is vital to develop techniques that will accurately describe the structure of disordered materials from the microscopic to the mesoscopic scale.

In this project, we aimed to develop a procedure based on Generalized Simulated Annealing (GSA) [1], which model disordered molecular structure. Using the GSA procedure we present simulations results that reproduce thermodynamic as well structural properties of polyatomic system such as liquid argon and water using as input experimental and simulated radial distribution functions for both systems. In this procedure no inter-atomic potential is required and data from different sources (neutrons, X-rays, EXAFS) may be combined. The structural model is actually fitted to the experimental data and so there must be good agreement comparing with the usual literature.

In summary, the GSA is a molecular modeling procedure that provides, stochastically, spatial molecular conformations in concordance with the input experimental data, such as radial distribution function (rdf) or structure factors, for a given density without needing an inter-atomic interaction potential. The algorithm works purely as a minimization process of the chi-square cost function defined in term of the experimental and fitted radial distribution function for the selected molecular systems.

The reliability of the method is demonstrated using considerably smaller number of steps as well as the CPU-time in the processes of minimization in comparison with well known reverse Monte Carlo methods. Naturally extending this work, the main object of our investigation will be to further modify our algorithms to model rather more complex molecular systems, whilst maintaining the experimental consistency and refined physical description of the microstructure. (CNPQ/CAPES)

The following figure illustrates some preliminary results for radial distribution function in case of liquid argon at the temperature 329K.



[1] Mundim, K.C. and Tsallis, C., *Int. J. Quantum Chem.* **58**: (4) 373-381 (1996)

Wandersson Batista de Jesus^{1*} (IC), Heibbe C. B. de Oliveira^{1,2} (PG), Elton Anderson Santos de Castro² (PG), João Batista Lopes Martins² (PQ)

e-mail: wabjess@bol.com.br

¹ Departamento de Ciências Exatas, UEG, Caixa Postal 199, Formosa, GO, 73807-250, Brasil.

² Instituto de Química, UnB, Caixa Postal 04478, Brasília, DF, 70904-970, Brasil.

PALAVRAS-CHAVES: *Azadiractina*, *ecdisona*, *ab initio*.

O intenso uso de inseticidas de largo espectro pode causar efeitos nocivos ao meio ambiente e a saúde humana, bem como desenvolver resistência em populações de insetos. Muitas pesquisas têm sido feitas para encontrar substitutos menos agressivos e/ou biodegradáveis para estes inseticidas sintéticos.

A azadiractina, substância encontrada no óleo de neem (*Azadirachta indica*), dentre outras propriedades, mostrou ser um inseticida potente, combatendo mais de 200 espécies de insetos. Diferentemente dos inseticidas sintéticos, este bioprotetor natural atua repelindo ou fazendo com que insetos e larvas parem de se alimentar, via efeito anti-alimentar. Este terpenóide age também como inibidor do hormônio de crescimento ecdisona, impedindo que as larvas se desenvolvam e atinjam a fase adulta. Por outro lado, a ecdisona em doses elevadas provoca a morte precoce das larvas.

Até o presente momento não foram encontrados estudos teóricos correlacionando as possíveis conformações do terpenóide azadiractina e do esteróide ecdisona. Neste trabalho uma análise detalhada das possíveis conformações é feita utilizando-se métodos da mecânica molecular, cálculos semi-empíricos e *ab initio*, para um melhor entendimento das possibilidades de interação com o receptor da ecdisona. Para a azadiractina a energia obtida com o método PM3 foi de -182,51 kcal/mol com os ângulos $\phi = -76,3$, $\chi_1 = -14,1$, $\chi_2 = -105,5$, $\chi_3 = 90,2$ do confômero mais estável. Enquanto para a molécula da ecdysona a energia obtida foi de -154,12474 kcal/mol para a conformação com os ângulos $\phi = -60,8$, $\chi_1 = 166,9$, $\chi_2 = 49,9$, $\chi_3 = 49,4$, $\chi_4 = -163,3$, $\chi_5 = -66,5$.

A estrutura da azadiractina é semelhante a da ecdysona, possuindo duas hidroxilas a menos, entretanto, as energias obtidas foram próximas. Os ângulos de torção ϕ presentes nas duas substâncias também possuem medidas aproximadas.

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DO CRISTAL E SUPERFÍCIES DO BaZrO₃: TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE APLICADA A MODELOS PERIÓDICOS.

Melissa. C. Tonelli¹ (PG) tonelli@fc.unesp.br, Prescila. G. C. Buzolin¹ (PG), Aguinaldo. R. Souza¹ (PQ), Luis.A. Vasconcelos¹ (PQ), Júlio. R. Sambrano¹ (PQ).

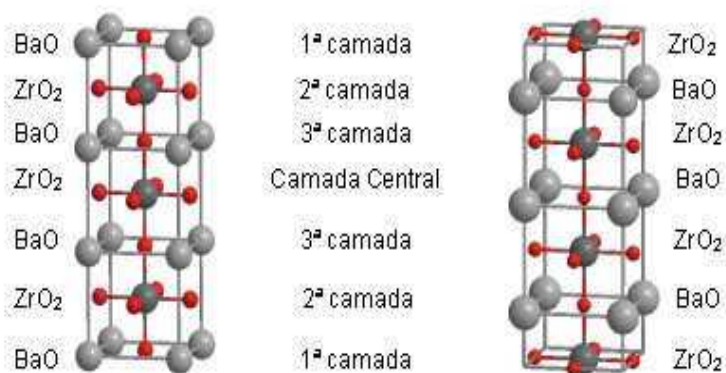
1. Universidade Estadual Paulista, Grupo de Modelagem e Simulação Molecular, Bauru, SP, 17033-360, Brasil.

Palavras-Chave: Superfícies, BaZrO₃, DFT.

O progresso nas pesquisas em ciências e engenharias de materiais tem tentado suprir a elevada demanda tecnológica no desenvolvimento de novos materiais e suas aplicações. Neste sentido o Zirconato de Bário (BaZrO₃), que é uma cerâmica com um baixo coeficiente de expansão térmica e com grande resistência mecânica e estrutural, tem inúmeras aplicações industriais e em particular vem sendo aplicado como um material alternativo na indústria aeroespacial. Desta forma, motivados pelo propósito de propiciar uma correlação entre trabalhos teóricos e experimentais, realizou-se um estudo computacional, via métodos de estrutura eletrônica, com o objetivo de confirmar e prever as propriedades observadas experimentalmente. A simulação foi desenvolvida utilizando o programa CRYSTAL03 aplicando-se a Teoria do Funcional da Densidade, com os funcionais B3LYP e B3PW associados ao conjunto de funções de base 9763-311(d631)G para Ba, 9763-621G para Zr e 8-411G para o O. Em particular analisam-se as propriedades estruturais e eletrônicas do cristal e de superfícies do BaZrO₃ para duas possíveis terminações (ZrO₂ ou BaO). A fase cúbica do BaZrO₃, termodinamicamente estável a ~ 2600°C, possui um grupo de simetria espacial *Pm3m* e parâmetro de rede experimental $a = 4,19 \text{ \AA}$.

Inicialmente minimizou-se a energia total da célula unitária em relação ao parâmetro de rede a , obtendo-se $a_{B3LYP} = 4.268 \text{ \AA}$ e $a_{B3PW} = 4.225 \text{ \AA}$. A partir do novo parâmetro teórico, foram construídas duas estruturas periódicas com 5, 7, 9, 11, 13 e 15 camadas (para cada tipo de terminação das superfícies). A seguir, seleciona-se o número de camadas ideal para realizar o processo de otimização para todas as posições atômicas em ambas superfícies. A escolha do número de camadas é feita considerando-se a convergência da Energia de Corte ($E_c = \frac{1}{4}[E_{\text{super}(\text{BaO})} - E_{\text{super}(\text{ZrO}_2)} - n E_{\text{bulk}}]$), onde n é o número de camadas. Com relação ao deslocamentos dos átomos, observa-se que os átomos da primeira camada deslocam-se em direção ao interior do sólido, enquanto que os da segunda camada se deslocam em direção oposta. Os demais resultados são comparados com resultados experimentais, analisados e discutidos em termos da estruturas de bandas, densidade de estados, distribuição de cargas e mapas de densidade eletrônica.

(Fapesp, CNPq, Capes, Unesp)



Jeconias Rocha Guimarães^{1,*} (PG), Járlesson Gama Amazonas¹ (PG), Bernardo Laks² (PQ), Jordan Del Nero¹ (PQ)

¹ Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém (PA)

² Instituto de Física, Unicamp, 13083-970, Campinas (SP) jeconias@ufpa.br

Keywords: low band gap, insulator-metal transition, conjugated polymer.

Semiconducting polymers with band-gaps in the range 0.5 - 3.0 eV have a number of potential advantages over their inorganic counterparts, such as cost of manufacture and greater variety. In fact, semiconductor polymers have interesting physical properties but also the emission can be modified by chemical methods to yield several light colors by red or blue shift of the emission band. These emissions could be obtained by adding substituted chains with drawing electron properties such as alkoxy or by introducing non-conjugated units in the backbone of the polymer. Thus, several groups have investigated the optimization of the conversion process towards using this class of material in high quality devices.

To decrease the bandgap (E_G) of conjugated polymer system, the monomer structure must be tailored in such a way as to increase the quinoidal character of the extended pi-conjugated system, thus decreasing its aromaticity. One suitable method of achieving this involves the introduction of electron-withdrawing groups at the sp^2 carbon bridging the 4, 4'-positions of a bithienyl precursor. Ferraris and Lambert produce, by electropolymerisation, the polymer poly(4-dicyanomethylene-4H-cyclopenta[2,1-:3,4b']dithiophene) (PCDM) and 1,3-benzodithiole-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene (BDT) with band-gap of the resulting film was reported to be less than 1 eV.

The geometries have been carried out using B3LYP/6-31G*. As is usual with methods without the electronic correlation, the optical transitions are substantially overestimated. Owing to this we have use the INDO methods. Absorption spectrum calculations were made using the ZINDO (INDO/S-CI methodology) package with geometry being fully optimized by B3LYP/6-31G*. Each calculation typically uses up to 280 (singlet) configurations.

This trend is also seen clearly in table which shows the energies of the pi-pi* transitions (corresponding to the long wavelength transitions) in the monomer, dimer, trimer, tetramer, pentamer, hexamer and polymer. The data also confirms that by bridging two thiophene moieties with electron-withdrawing groups a significant reduction in the band-gap of the resulting polymer may be achieved compared with polymers based on the 3-alkylthiophenes. Two low band gap polymers CDM and BDT have been simulated by density functional theory and semiempirical methods which are based on the carbon-bridged dithienyl structure. The long wavelength features in the absorption spectra of the molecules which we relate to the pi-pi* transitions are in good agreement with experimental ones. Our results show an extensive conjugation in the present system. Taking the maximum absorption as the energy gap, the corresponding band gaps are 1.28 and 1.74 eV for PCDM and PBDT respectively. The B3LYP/6-31G* calculations indicate that all conformers adopt a planar configuration with individual monomers adopting either a parallel or antiparallel configuration with equal probability.

Material	Monomer Cal. (eV)	Dimer Calc. (eV)	Trimer Calc. (eV)	Tetramer Calc. (eV)	Pentamer Calc. (eV)	Hexamer Calc. (eV)	Experimental polymer (eV)
CDM	1.76	1.57	1.39	1.30	1.29	1.28	1.28
BDT	2.58	2.13	1.91	1.76	1.74	1.74	1.73

Sponsors: PROINT-UFPA/04-05, CAPES.

CATÁLISE DE REAÇÕES S_N2: ESTUDO AB INITIO DA REAÇÃO ENTRE CH₃CH₂Cl E CN⁻ CATALISADA PELO 1,4-BENZENODIMETANOL

Gizelle I. Almerindo (PG), Josefredo R. Pliego Jr. (PQ)*

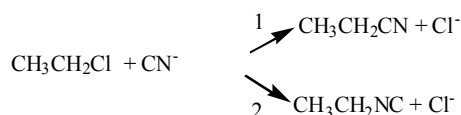
Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Catarina

Palavras-Chaves: cálculo ab initio, reação de substituição nucleofílica bimolecular, organocatálise.

Reações de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2) são de enorme importância em química orgânica. Entre as reações S_N2 de interesse, a reação envolvendo o íon cianeto se destaca por levar a formação de ligações C-C. Um estudo teórico minucioso dos vários caminhos de reação entre o íon cianeto e haletos de alquila em solução de dimetilsulfóxido (DMSO) foi reportado recentemente por nosso grupo de pesquisa¹. Neste trabalho, foi verificado que as reações de eliminação têm barreiras muito altas (> 35 kcal/mol) não existindo, portanto, competição com reações de substituição. O estudo teórico mostrou também que somente a reação 1, que leva a formação da nitrila, será observada, um fato verificado experimentalmente. Entretanto, o estudo também mostrou que o caminho levando a isonitrila (reação 2) está a apenas 4,7 kcal/mol acima em termos de energia livre.

Organocatálise é uma área emergente que vem recebendo atenção crescente nos últimos cinco anos, sendo extremamente promissora para controle de reações químicas, principalmente controle estereoquímico. Recentemente, um estudo teórico mostrou que o 1,4-benzenodimetanol é um organocatalisador de reações S_N2 e E2.² No presente trabalho, investigamos a ação deste organocatalisador sobre reações S_N2 envolvendo o íon cianeto e cloreto de etila (esquema 1).

Esquema 1:



Os cálculos ab initio foram feitos em nível B3LYP/6-31G(d) para as geometrias e frequências harmônicas. As energias eletrônicas foram calculadas nos níveis MP2/6-311+G(2df,2p) e MP4(T)/6-31+G(d), e incluiu-se a aproximação de aditividade da energia de correlação para obter a energia final em nível MP4/6-311+G(2df,2p). O modelo PCM foi utilizado para calcular a energia livre de solvatação, juntamente com a parametrização de Pliego e Riveros desenvolvida para o solvente DMSO.³

Na figura 1 estão apresentados os 2 estados de transição S_N2 "complexados" pelo catalisador juntamente com os valores das barreiras de energia livre de ativação (ΔG[‡]) com e sem a ação do catalisador, à 25°C em DMSO.

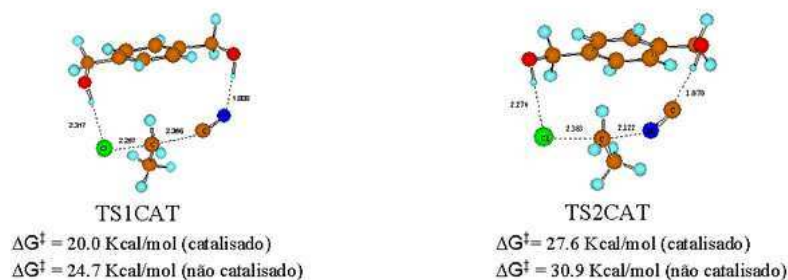


Figura 1. Estados de transição S_N2 complexados com o 1,4-benzenodimetanol.

A atividade catalítica, baseada na formação de duas ligações de hidrogênio entre o catalisador e o estado de transição, é predita pelo presente estudo. Nossos cálculos mostram que o catalisador diminui o ΔG[‡] da reação 1 e 2 em 4,7 kcal/mol e 3,3 kcal/mol, respectivamente. Portanto, teremos uma aceleração da reação 1 por um fator de 10³ com formação quantitativa da nitrila. *josef@qmc.ufsc.br (Profix/CNPq)

1 – Almerindo, G. I.; Pliego Jr, J. R.; Organic Letters **2005**, 7, 1821.

2 – Pliego Jr, J. R.; J. Mol. Catal. A **2005**, in press.

3 - Pliego, J. R.; Riveros, J. M. Chem. Phys Lett **2002**, 355, 543-546.

DFT Calculations of the Hyperfine Coupling Constants of Bis-[acetylacetonate]copper(II) in Gas Phase and in Pyridine Solution.

Katia J. de Almeida* (PG), Amary Cesar (PQ). *julia@netuno.lcc.ufmg.br

Universidade Federal de Minas Gerais – ICEX – Departamento de Química, Av. Antonio Carlos, 6627, CEP-31270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil.

Key-words: EPR, Solvent effect, $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy is widely used to investigate the electronic environment of paramagnetic transition metals, such as Cu^{2+} in biological systems¹, in metallic complexes² and in copper-exchanged zeolites³. It is well-known that the isotropic hyperfine coupling constant (**A**) and g values depend on the ligand field surrounding the copper ion, and the ligand field theory has been used to relate electronic structure to the measured EPR parameters. Density functional calculations for the transition metal hyperfine interaction (**A**) tensors have been done for the $\text{Cu}(\text{acac})_2$ complex (Fig.1) in gas phase and in model pyridine solution. The **A** tensors were calculated with different density functionals and basis sets in Dalton program⁴. For the isotropic hyperfine coupling constant, the agreement between the calculated and experimental values in different phase was quite good. The appropriated inclusion of the spin-orbit coupling as well as of the core spin polarization proved to be essential for the theoretical prediction of the magnetic properties. The effect of the molecular environment has a significant influence on the A values. A detailed investigation was performed using one and/or two pyridine molecules coordinate at the axial position of metallic complex to simulate the solvent effect. The results showed that, as compared to A_0 value obtained in isolated $\text{Cu}(\text{acac})_2$, a large decrease in A_0 value caused by the high basicity of solvent pyridine is observed. This result agrees well with the experimental tendency for the solvent effect on A_0 value. In conclusion, better results are obtained when both spin-orbit coupling effects and a more accurate description of core shell spin polarization are included in the DFT calculations.

[1] J. F. Boas, J. R. Pilbrow, T. D. Smith, ESR of Copper in Biological Systems. *In Biological Magnetic Resonance*, L. J. Berliner, J. Rueben, Eds. Plenum Press: New York, 1978, Vol. 1, p 277.

[2] R. A. Schoonheydt, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, **35** (1993) 129.

[3] A. C. Saladino and S. C. Larsen, *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 5583.

[4] T. Helgaker, *et. al* "Dalton, a molecular electronic structure program", Release 1.2 (2001). CNPq

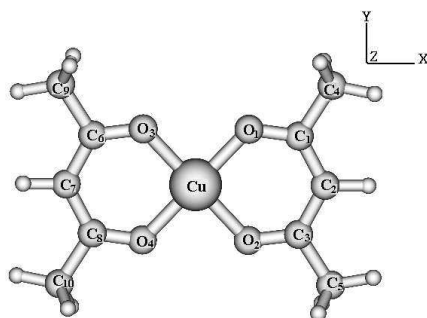


Fig 1. Bis-[acetylacetonate]copper(II) molecular structure.

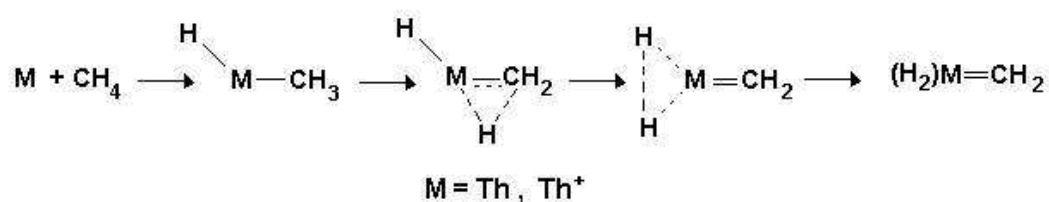
Dehydrogenation of Methane by Gas-Phase Th and Th⁺: A Density Functional Study.

Katia J. de Almeida* (PG), Amary Cesar (PQ). *julia@netuno.icc.ufmg.br

Universidade Federal de Minas Gerais – ICEX – Departamento de Química, Av. Antonio Carlos, 6627, CEP-31270-901, Belo Horizonte, MG, Brazil.

Key-words: C-H bond activation, Methane, Actinide thorium.

Th⁺ has been found to be the only bare *f*-block metallic ion that promote efficiently CH₄ dehydrogenation in the gas phase¹. In a previous theoretical work it has been shown that the insertion of neutral Th atom into the methane C-H bond takes place with a very low energy barrier². These factors motivated the present study performed by means of DFT/B3LYP calculations. The complete reaction pathway for the methane dehydrogenation process (Scheme I) was investigated. A detailed analysis of the catalytic effectiveness of both bare neutral and cation thorium was carried out.



Scheme I

Scheme I: Dehydrogenation of methane in gas phase.

The results show that thorium is one of most promising catalyst agents to react with methane in gas phase. The main factors responsible for the high reactivity of actinide thorium toward methane activation are: i) The strength of the M-H and M-CH₃ bonds; (ii) the ability of thorium to form four covalent bonds, and (iii) the direct participation of *f*-orbitals in the bonding parameters of the thorium/CH₄ complexes due to presence of low-lying near in energy states (*sd³* and *s²d¹f¹*). The combination of these factors guarantees thus a easy methane dehydrogenation.

[1] J. Marçalo, J. P. Leal, and A. P. de Matos, *Inter. Jour. Mass Spectrom. Ion. Proc.*, 157 (1996) 265.

[2] K. J. de Almeida, A. Cesar, *Organometallics*. (submitted) 2005.

ESTUDO VIBRACIONAL *Ab INITIO* DE DERIVADOS DE DIBENZOTIOFENO NA PRESENÇA DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Kelson M.T. Oliveira* (PQ), Alexandre M. Alecrim (PG), Zuanny S. Jucá (PG), Reinaldo R.E. Garantizado (IC), Carlito S. Pedrosa (IC), Julio R. Iank (IC).

*Grupo de Química Teórica e Computacional, Departamento de Química – ICE. Universidade Federal do Amazonas. Av. Rodrigo O.J. Ramos 3000, Aleixo. 69083-250. Manaus-Amazonas. *kelsonmota@ufam.edu.br*

Palavras-Chaves: *Infravermelho, Dessulfurização, Dibenzotiofenos*

A procura por combustíveis limpos tem gerado grande demanda social, acarretando para as indústrias de refino uma urgente adequação às novas especificações de seus produtos com respeito ao teor de olefinas leves, benzeno, aromáticos e enxofre. Este último componente tem sido alvo de extensa corrida tecnológica, uma vez que já estão sendo estabelecidos protocolos e limites muito rígidos quanto à redução do teor de enxofre a curto prazo, tendo em vista a completa eliminação deste contaminante a longo prazo. Valores inferiores a 10 ppm de enxofre estão sendo estudados como adoção normativa nos EUA e Europa até 2007, sendo necessário a adequação do sistema de refino às novas exigências. O processo de refino para a redução do teor de enxofre, tem utilizado a técnica de HDS profundo (deep hydrodesulfurization), sendo necessário conversão acima de 95% de compostos contendo enxofre presentes nos derivados para se obter os teores reduzidos necessários às novas especificações. Todavia, há alguns compostos de enxofre extremamente refratários ao HDS, quando operado em baixa severidade, mais especificamente os dibenzotiofenos (DBT) alquil-substituídos nas posições 4 e 6, os quais costumam estar presentes em grandes quantidade de compostos derivados de petróleo. Esta redução requerida para o teor de enxofre tem implicado em grande demanda técnico-científica no estudo de catalisadores mais ativos, bem como no estudo de mecanismos de catálise com os compostos de enxofre mais refratários ao processo, sendo eles o 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Como o HDS implica na retirada do átomo de enxofre pela reação com o hidrogênio na presença de catalisadores metálicos, a diminuição da interação deste átomo com o sistema tiofênico permite uma remoção mais eficiente. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho é estudar quantum-mecanicamente, do ponto de vista vibracional, a influência que os metais da primeira e segunda séries de transição exercem sobre os derivados de DBT. Especificamente analisar as bandas de estiramento e deformação que contenham a participação direta ou indireta dos metais e prever quais, dentre estas, influenciam na interação dos compostos mais refratários do DBT com os metais de transição. A metodologia consistiu em uma abordagem teórica-computacional, a partir de cálculos mecânico-quânticos em nível Hartree-Fock *ab initio*, com o conjunto base 3-21G*, aplicados os compostos 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) em presença de metais de transição. O software utilizado foi o pacote Gaussian 03Wtm e o visualizador gráfico Gaussview 3.0. A plataforma Pentium-PC foi utilizada. Os resultados mostraram que as vibrações foram pouco afetadas pela presença dos metais que apresentaram pequena interação com o sistema tiofênico. Os metais da segunda série apresentaram uma maior influência nos espectros infra-vermelhos quando comparados aos metais da primeira série de transição, especialmente nas deformações angulares das metilas. Isso sugere que a presença do metal diminui o impedimento estérico causado pela localização dos grupos metila presente nos compostos.

(FAPEAM) CNPq.

Estudo Teórico Comparativo das Propriedades de Pequenas Nanoestruturas de Carbono

Kelson M.T. Oliveira (PQ), Zuanny S. Jucá* (PG), Alexandre M. Alecrim (PG), Reinaldo R.E. Garantizado (IC), Carlito S. Pedrosa (IC), Julio R. Iank (IC).

*Grupo de Química Teórica e Computacional, Departamento de Química – ICE. Universidade Federal do Amazonas. Av. Rodrigo O.J. Ramos 3000, Aleixo. 69083-250. Manaus-Amazonas. *Zuannyjuca@walla.com*

Palavras-chave: nanotubos de carbono, simulação molecular, estrutura eletrônica

O estudo de nanoestruturas de carbono tem gerado um grande interesse em campos como a química e a física da matéria condensada, bem como em nível acadêmico e industrial. Este interesse deriva das propriedades únicas que estas nanoestruturas exibem, entre as quais podemos citar as propriedades mecânicas superiores ao do ferro, densidade menor que a do alumínio e estabilidade térmica no vácuo em valores em torno de 1400 °C. No entanto, apesar do grande interesse, muitas são as perguntas acerca das propriedades estruturais, e principalmente das eletrônicas. Mesmo entre as diversas nanoestruturas, nenhuma desperta tanto interesse, e é alvo de tantas publicações, quanto o buckminsterfulereno (C₆₀), com sua forma esférica tão conhecida, de simetria i_h . No entanto, apesar do grande interesse, esta estrutura desperta, várias perguntas a respeito de suas propriedades estruturais que continuam em voga, e até mesmo sua outra conformação geométrica, com simetria cilíndrica d_{5d} , é pouco conhecida e estudada. Nos últimos anos um volume cada vez maior de pesquisa teórica envolvendo nanoestruturas tem sido realizada. Um dos motivos é o baixo custo teórico, quando comparado com os custos experimentais, e a rápida e cada vez mais acurada obtenção de resultados, de relevância reconhecida. Além do que várias e atuais revisões sobre o assunto têm explorado diversos aspectos das nanoestruturas envolvendo carbono e outros átomos. Neste projeto, pequenos fulerenos (nanotubos e nanobolas), com tamanho de estrutura variando entre 20 e 180 átomos de carbono, serão modelados e construídos, via mecânica quântica molecular, em nível *ab initio* e semi-empírico. Este projeto tem como objetivo simular, via mecânica quântica, por meio de metodologia semi-empírica (AM1) e *ab initio* (conjunto base 3-21G), através do programa Gaussian 03W, nanoestruturas de carbono, com estruturas entre C₂₀ e C₁₈₀, calcular as conformações geométricas mais estáveis e de menor energia para estes compostos, nas diversas simetrias em que podem se apresentar, bem como suas propriedades estruturais e eletrônicas das e compará-las entre si e com dados experimentais constantes na literatura. Em um outro aspecto, impôs-se condições de carga elétrica em nanotubos, visando entender seu comportamento condutor, e o reflexo no caráter de seus orbitais moleculares. Calculou-se o diagrama de energias comparativas das diversas nanoestruturas. Suas propriedades estruturais foram calculadas e comparadas, bem como as diversas propriedades eletrônicas. Um diagrama comparativo, levando em conta a simetria das nanoestruturas, das energias e caracteres de orbitais moleculares de fronteira foi calculado e apresentou valores e características muito semelhantes conforme se aumenta o número de carbonos nas nanoestruturas, mostrando inversões de orbitais quando se muda o grupo de simetria da mesma estrutura.

(CAPES/FAPEAM)

The effect of protein vibrations on the rate determinant step in the oxidation of methylamine catalyzed by Methylamine Dehydrogenase.

Gustavo Pierdominici-Sottile¹ (PG), Julián Echave¹ (PQ) and Juliana Palma^{1*} (PQ).

* Email address: juliana@unq.edu.ar

¹Centro de Estudios e Investigaciones, Universidad Nacional de Quilmes, Argentina.

Keywords: *proton transfer, Methylamine Dehydrogenase.*

The dynamics of the oxidation of methylamine catalyzed by the enzyme methylamine dehydrogenase (MADH) presents characteristics which are unusual among enzymatic reactions. In the rate determinant step of this process a proton is transferred from the methyl group of the substrate to one of the basis of the active site. Measurements of the kinetic isotopic effect¹ indicate that this transfer occurs mainly by tunneling. More recent studies² suggest that the transfer is assisted or promoted by the vibrations of the protein backbone.

We have used a combination of low frequency normal mode analysis, molecular dynamics and quantum methods to study the rate determinant step in the oxidation of methylamine, catalyzed by MADH. The normal mode analysis and molecular dynamics calculations were performed on the whole subunit L of MADH. This subunit composed by 125 amino acids is the one that contains the active site. To determine the normal modes we used the DIMB method of Mouhad and Perahia while molecular dynamics calculations were performed with AMBER. Finally, electronic structure calculations were performed on models which contain the main residues of the active site, using GAUSSIAN 98 at a B3LYP 6-31G(d) level of theory.

The molecular dynamics calculations showed that, for the 142 ps analyzed, the three H-atoms of the methyl group of the substrate are equivalent. This is due to the rotation of the -CH₃ group about the C-N bond. On the other hand, it was found that the OD2 oxygen atom of Asp76 is always nearer to one of the H-atoms of the methyl group than the OD1 atom. This suggests that the OD2 atom should be the acceptor of the proton during the rate determinant step. The OD1 atom, on the other hand, interacts with the hydroxyl hydrogen of Thr122 via a strong H-bond that is maintained during the 142 ps analyzed.

From the low frequency normal mode analysis we determined the distance fluctuations between atoms. Thus we were able to determine that the modes which produce the greatest changes on the distance between the donor and acceptor of the proton are within the first 50 modes (this means between 6-25cm⁻¹). Then, by doing electronic calculations, we analyzed how the excitation of these modes affects the barrier for the transfer. On the average we found transfer distances which are rather short (about 0.7 Å), and electronic barriers which are between 6-10 kcal/mol. Our values are in agreement with the parameters recently used by Mincer y Schwartz⁴ to successfully model this process using a model Hamiltonian which couples electron and proton transfer.

1. Brooks, H. B.; Jones, L. H.; Davidson, V. L. *Biochemistry* **1993**, *32*, 2725-2729.
2. Basran, J.; Sutcliffe, M. J.; Scrutton, N. S. *Biochemistry* **1999**, *38*, 3218-3222.
3. Perahia, D. and Mouawad, L. *Computers Chem.* **1995**, *19*, 241-246. 4. Mincer, J.S. and Schwartz, S.D.; *Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 7755-7760.
4. Mincer, J.S. and Schwartz, S.D.; *Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 7755-7760.

Molecular interaction fields applied to biocalorimetry

Andrei Leitão (PG)¹, Maria Luiza C. Montanari (PQ)², Adriano D. Andricopulo (PQ)³, Carlos A. Montanari (PQ)⁴* montana@iqsc.usp.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais

² Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos

³ Centro de Biologia Molecular Estrutural - CBME - IFSC, Universidade de São Paulo

⁴ Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo

Keywords: drug design, 3D QSAR, 3D QSPR

Calorimetry has been used as a rapid method for the determination of bioactivity. It is appropriate to derive structure activity relationships (SAR), which can in turn guide the synthetic chemist through the synthesis of new molecules with improved antimicrobial potencies.

Calorimetry is also applied in deriving quantitative structure activity relationships (QSAR), a field where it is possible not only to get information on SAR, but insight into modes of action can also be envisaged. The calorimetric biological potency can be measured for structurally related compounds whose activity would not be easily determined with less accurate and precise methods.

A series of antimicrobial hydrazides was assayed against two different cultured cell systems, *Escherichia coli* and *Saccharomyces cerevisiae*. The direct demonstration of a similar mode of action for the two biological systems was achieved with the use of calorimetry, Figure 1a. The measured values were described in terms of 3D molecular interaction fields (MIF) by means of GRID independent method (GRIND). The aim of this approach is to allow the analysis of a large number of quantitative descriptors by using chemometric tools such as partial least squares (PLS). The correlation between chemical structures and changes in bioactivity is described without the need for 3D molecular alignment according to a suitable conformational bioactive template.

The usefulness of the same cell systems in disclosing partitioning behaviour of study hydrazide antimicrobials employing the diffusion technique of Taylor–Aris is demonstrated. Since this variable may be of utility in pharmacokinetic studies, we have modelled and predicted it based on computed MIF, Figure 1b.

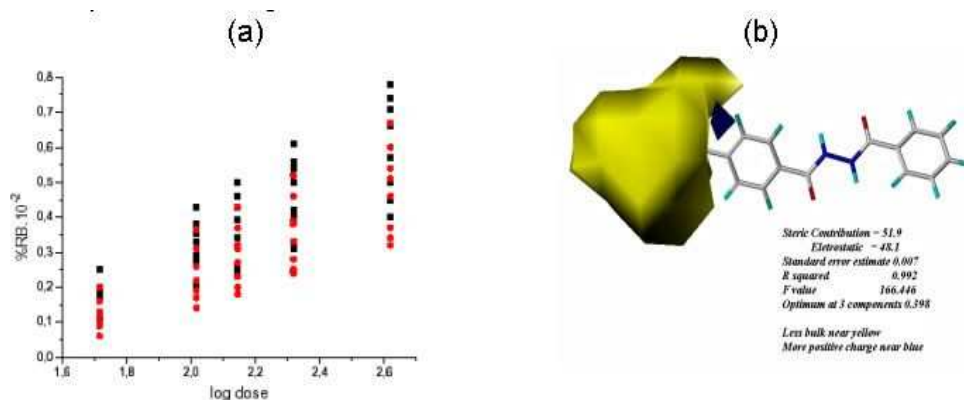


Figure 1. (a) Similar hydrazides antimicrobial mode of action (b) f-CoMFA contour plot for Taylor-Aris partitioning

GAS-PHASE KINETIC AND SURFACE MECHANISMS FOR BORON NITRIDE GROWTH FROM THE VAPOR PHASE

P. R. P. Barreto^{1,2*}(PQ), S.S. Ramalho²(PG), A.F.A. Vilela²(PQ) and R. Gargano²(PQ)
e-mail: patricia@plasma.inpe.br

¹Laboratório Associado de Plasma – LAP,
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE/MCT, CP515,

São José dos Campos, SP, CEP 12247-970, Brazil

²Instituto de Física, Universidade Brasília, CP04455,
Brasília, DF, CEP 70919-970, Brazil

KEY WORDS: boron nitride, kinetic mechanism, rate constant.

Looking for a chemical route to explain the growth and etching process of hexagonal and cubic phases of boron nitride, P.R.P. Barreto [1-5] developed a kinetic and surface mechanism for that. This mechanism is constantly upgrading, including new reaction and new species. Necessary input to these complex models is the thermodynamic data [6] for the species in the kinetic mechanisms, and the elementary chemical reactions among all the species with the respective rate constant. These elementary chemical reactions have the rate constant determined through experimental work or transition state theory [7,8]. In this paper, we present a one-dimensional gas-phase kinetic mechanism for the B/F/N/H system to describe the chemistry present during the growth of boron nitride films from the vapor phase. We show that the gas-phase is removed from chemical equilibrium, and that many radicals other than the source gases can account for the measured BN growth rates. A simple surface mechanism is proposed, based on the potentially significant role that atomic hydrogen and fluorine may play in surface reactions. The growth rates predicted by the surface mechanism are in very good agreement with the growth rates seen in the experiments, when reasonable estimates for the surface reaction rate constants are employed. Furthermore, for the experimental conditions studied, our results suggest that the rate-limiting step in the growth of BN in this system may be the reactions involving the abstraction of bonded fluorine from surface chemisorbed boron and/or nitrogen complexes by gas-phase atomic hydrogen. (CNPq, CENAPAD-SP)

[1] P.R.P. Barreto. *Relatório Científico relacionado ao programa de Pós-Doutoramento no Stanford Plasma Dynamic Laboratory, da Universidade de Stanford, CA, EUA*, 2001, in Portuguese.

[2] P.R.P. Barreto. *Desenvolvimento de Mecanismo Cinético para o Crescimento de Nitreto de Boro*. Relatório de Pesquisa INPE-8701-PRP/227, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, 2002, in Portuguese.

[3] P.R.P. Barreto, M.A. Cappelli, and S. Matsumoto. *Growth Mechanism for Boron Nitride*. In International Congress on Plasma Physics, vol. 3, pages 904--907, Quebec City, CA, 2000.

[4] P.R.P. Barreto, A.E. Kull, and M.A. Cappelli. *The Influence of Hydrogen and Fluorine Atoms in the Growth of Hexagonal Boron Nitride*. In 6^o Encontro Brasileiro de Física dos Plasma, page 30, Campos do Jordão, SP, 2001.

[5] P.R.P. Barreto, A.E. Kull, and M.A. Cappelli. *Kinetic and Surface Mechanisms to Growth of Hexagonal Boron Nitride*. In A. Kumar, W.J. Meng, Y-T. Cheng, J. Zabinski, G.L. Doll, and S. Veprek, editors, Surface Engineering 2002 and Synthesis, Characterization and Applications, number 750 in 2002 FALL MEETING PROCEEDINGS, page Y5.13, Warrendale, 2002. Materials Research Society.

[6] P.R.P. Barreto, A.F.A. Vilela, and R. Gargano. *Int. J. Quantum Chem.*, 103(5), 659-684, 2005

[7] D. G. Truhlar, A. D. Isaacson, and B. C. Garrett. *Generalized Transition State Theory*, vol. 4 of *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, chapter 2, pages 65-137. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1985.

[8] M. J. Pilling and P. W. Seakins *Reaction Kinetics*. Oxford Science, Oxford, UK, second edition, 1995.

Simulação da Dinâmica de Fotofragmentação da Molécula de Tiofeno

M. Suely. P. Mundim¹(PG)* spedrosa@fis.unb.br, Sergio Pilling²(PG), Alexandra Mocellin¹(PQ), Nilo Makiuchi¹(PQ)*, Arnaldo N. de Brito^{1,3}(PQ), Márcia Attie⁴(PQ), Nestor S. Correa⁴(PQ)

1- Instituto de Física – Universidade de Brasília – UnB - C. P. 4455 – CEP: 70910-900 – Brasília - DF

2- Instituto de Química e Observatório Valongo – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ – Ladeira Pedro Antônio, CEP 20080-900 – Rio de Janeiro - RJ

3- Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLSC. P. 6192 – CEP: 13084-971 – Campinas – SP

4- Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas – Universidade Estadual de Santa Cruz – UESC
CEP: 45 650 000 Ilhéus - BA, Brasil

Palavras-Chaves: *foto fragmentação, coincidências, tiofeno.*

Excitações eletrônicas de alta energia em moléculas conduzem à formação de íons multiplamente carregados, instáveis, que se dissociam rapidamente em diferentes canais de fragmentação. A determinação dos processos dinâmicos que governam os mecanismos de relaxação é um desafio tanto teórico como experimental.

Experimentalmente, informações detalhadas sobre as espécies produzidas, estados de carga e correlação entre diferentes conjuntos de íons originários dos processos de fragmentação podem ser obtidas através de espectroscopia de massas de coincidências, utilizando a técnica de tempo de voo. Nesse tipo de espectroscopia, os íons são identificados através de sua relação massa/carga, dando origem ao espectro de coincidência simples entre o fotoelétron e o íon proveniente do processo de relaxação, referido na literatura como PEPICO - PhotoElectron-Photolon-Coincidence. Para o caso de coincidências múltiplas, PE_NPICO, correlaciona-se o fotoelétron ejetado com dois ou até mesmo três íons que chegam simultaneamente ao detector.

No presente trabalho, apresentamos simulações computacionais visando determinar os mecanismos de relaxação da molécula de tiofeno após excitação eletrônica de camada interna. Utilizamos o código computacional desenvolvido por S. Pilling, no qual se adota o modelo impulsional proposto por J. Eland (1989) e M. Simon (1993). Segundo este modelo, o momento linear da molécula e a energia cinética do sistema são distribuídos entre os fragmentos resultantes do processo de relaxação. Identificamos os fragmentos iônicos assim como o tempo de voo para cada íon (janelas de tempo) tomado os espectros de coincidências simples (PEPICO). Com as janelas temporais fazemos uma varredura nos dados de coincidências duplas (PE2PICO) a fim de encontrar os pares de íons correlacionados. Posteriormente, com as duplas encontradas, determinamos a forma da superfície definida nos espectros de coincidência dupla (T2 vs T1 vs contagens). Para determinar as inclinações dos pontos experimentais projetados, utilizamos o método de ajuste dos mínimos quadrados. Projeções individuais em que se determinam todos os íons em coincidência com um dado íon pré-estabelecido são também calculadas. A partir da largura à meia altura das projeções individuais, determina-se a energia cinética média de cada íon, proveniente do processo de relaxação da molécula pai duplamente ionizado. Como última etapa, para cada par de íons em coincidência, é feita uma comparação entre a inclinação experimental e as possíveis inclinações teóricas. Neste procedimento levam-se em consideração os radicais intermediários, os estados de transição e os possíveis fragmentos neutros envolvidos no processo de dissociação, o que possibilita a definição dos diferentes caminhos de fragmentação.

Para o caso de coincidências triplas, o cálculo das projeções e a determinação da energia cinética liberada no processo são similares ao programa desenvolvido para as coincidências duplas. No caso das triplas coincidências (espectros PE3PICO), não temos um modelo teórico para identificar, a partir de uma "inclinação" dos pontos experimentais, o mecanismo exato de dissociação molecular, o que limita nossas análises. Contudo, esta metodologia tem como vantagem adicional a possibilidade de identificar fragmentos neutros os quais não são detectáveis experimentalmente.

Aplicamos esta metodologia na análise da fragmentação iônica da molécula de tiofeno após excitação seletiva nas bordas do C 1s e S 2p utilizando a luz síncrotron como fonte de ionização. A análise dos resultados mostra diferentes caminhos de fragmentação quando é excitada na borda do S2p. Contudo, na borda do C 1s existe um caminho preferencial de fragmentação.

Os autores do trabalho agradecem aos agentes financiadores do projeto: UnB, LNLS, UESC, CNPq e FAPERJ.

Simon, M. et al J. Phys. Chem, **97**, (1993), 5228-5237

Eland, J.H.D. Acc. Chem. Res. **22**, (1989), 281

Structural relaxation of supercooled water probed by MD simulations of the nonlinear ultrafast Kerr effect spectroscopy

Munir S. Skaf* (PQ) and Milton T. Sonoda (PG)

Institute of Chemistry – State University of Campinas – UNICAMP (skaf@iqm.unicamp.br)

Campinas, SP 13083-970.

Keywords: optical Kerr effect, molecular dynamics, supercooled water.

There is a large body of experimental measurements showing that supercooled water exhibits critical behavior typical of fragile glass-forming liquids. The temperature dependence of several properties diverges as a power-law $(T - T_s)^{-x}$ for T not too close to T_s . A variety of experimental estimates places the singularity temperature in the range $T_s \sim 220\text{-}230\text{K}$, slightly below the homogeneous nucleation temperature (235 K), and exponents that depend on whether the measurement refers to a thermodynamic ($x \sim 0.02\text{-}0.35$) or a transport property ($x \sim 1.5\text{-}2.5$). The nature of this critical behavior, the aqueous glass transition, and the putative relationship between structural, thermodynamic, and dynamic supercooled anomalies are subjects of intense research activity currently.

Molecular dynamics (MD) simulations and experimental works have been reported in recent years which successfully interpret the dynamics of weakly supercooled water ($T \geq 250\text{K}$) within the framework of the mode coupling theory (MCT) of ordinary glass-forming liquids. The underlying physical picture of the MCT is that the slowing down of the dynamics of supercooled states arises from density fluctuation modes over length scales comparable to the distance between nearest-neighbors (transient caging effects). The relaxation of time-correlation functions follows $F(t) = A \exp[-(t/\tau)^\beta]$, with β independent of T and τ that diverges as a power-law.

Torre *et al.* [*Nature*, **428**, 296 (2004)] have very recently reported new state-of-the-art optical Kerr effect (OKE) ultrafast spectroscopy measurements, which fully support the scenario predicted by the MCT. The observed OKE relaxation rates are notably consistent with the MCT structural relaxation behavior: Stretched exponential decay with $\beta \sim 0.6$, independently of temperature, and a power-law dependence for the relaxation time with $T_s = 221 \pm 5\text{ K}$ and $\gamma = 2.2 \pm 0.3$.

In this work, we report MD simulations for the OKE response of liquid and weakly supercooled water and compare the results directly to the most recent experimental Kerr study by Torre *et al.* We find that the short-time features of the Kerr response have a limited temperature dependence, whereas the behavior of the long-time relaxation is well described by the expression above for $F(t)$, with a nearly constant stretch parameter $\beta \sim 0.6$, $T_s = 198.3\text{ K}$, and $\gamma = 2.35$, in very good agreement with experiments.

Reference: M. S. Skaf and M. T. Sonoda, *Physical Review Letters* **94**, 137802 (2005)

FAPESP, CNPq

Guilherme Ferreira de Lima* (IC) e Hélio Anderson Duarte (PQ)

Grupo de Pesquisa em Química Inorgânica Teórica – GPQIT, Departamento de Química – ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais - 31270-901 Belo Horizonte – MG

*guilherme@netuno.qui.ufmg.br

Palavras-Chaves: Angiotensina-(1-7), Dinâmica molecular e DFTB.

A angiotensina-(1-7) é um heptapeptídeo de grande importância biológica. Com a estrutura primária ASP-ARG-VAL-TYR-ILE-HIS-PRO ela possui atividade biológica em várias partes do corpo humano, sendo as principais: sistema nervoso central, rins, crescimento das células, no coração e, principalmente, no controle da pressão sanguínea¹. A sua associação com β -ciclodextrina tem-se tornado um grande desafio para químicos experimentais, visto que o processo de inclusão não é bem compreendido.

O método DFTB-SCC (*Density Functional Tight Biding – Self Consistent Charge*)² tem sido usado com grande êxito no estudo de sistemas maiores. Os resultados DFTB para a angiotensina-(1-7) são comparáveis aos resultados DFT. Por isso, o método QM/MM utilizando DFTB-SCC para descrever o soluto angiotensina-(1-7) e o campo de força UFF (*Universal Force Field*)³ para descrever as moléculas de água foi utilizado para estudar o efeito do solvente na estrutura deste importante polipeptídeo. Uma caixa de 35,5 Å modelando a condição ambiente, contendo 1385 moléculas de água foi criada.

O efeito do solvente é primordial para simular o espectro de RMN deste polipeptídeo e comparar com os dados experimentais. Nesta primeira etapa, foi estudado o polipeptídeo em duas conformações básicas: uma estendida e outra enovelada.

A figura 1 mostra a angiotensina-(1-7) com 22 moléculas de água ao seu redor. As outras moléculas de água foram removidas para melhor visualização.

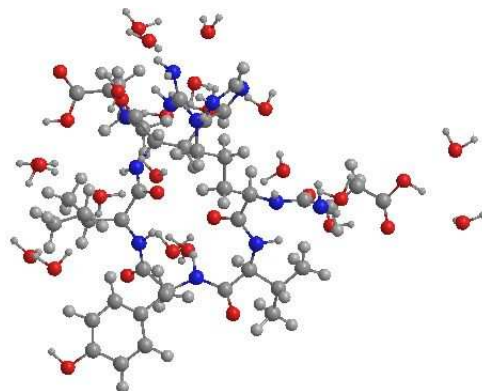


Figura 1. Angiotensina-(1-7) enovelada com 22 moléculas de água.

Agradecimentos: PRONEX, CAPES, CNPq, FAPEMIG.

Referencias:

¹ Santos,R.A.S.; Campagnole-Santos,M.J.; Andrade,S.P. *Regulatory Peptides* 2000, 91, 45

² Elstner, M. Et Al.; *Phys. Rev. B*, 1998, 58, 7260.

³ Rappe, A. K., Casewit, C. J., Colwell, K. S., Goddard II, W. A., Ski, W., *J. AM. Chem. Soc.* 114, 10024 (1992).

Modeling of the surface of the mineral goethite

Adelia J. A. Aquino^{1,2,3,*}(PQ), Daniel Tunega^{1,2}(PQ), Georg Haberhauer¹(PQ), Martin H. Gerzabek(PQ)³ and Hans Lischka² (PQ)

1) Austrian Research Centers Seibersdorf, A-2444 Seibersdorf, Austria

2) Institute for Theoretical Chemistry, University of Vienna, Währingerstrasse 17, A 1090 Vienna, Austria

3) Institute of Soil Research, University of Agricultural Sciences Vienna, Gregor Mendel-Strasse 33, A 1180 Vienna, Austria

*adelia.aquino@univie.ac.at

KEYWORDS: *iron oxyhydroxides, dft, cluster model*

Goethite (α -FeOOH) is one of the most common iron oxyhydroxides appearing in nature and belongs to one of the most important inorganic sorbents in soils. This mineral significantly contributes to trapping of organic pollutants (e.g. polycyclic aromatic hydrocarbons – PAHs) in soils due to its high surface activity. Even though the bulk structure of goethite is relatively simple, the surface structure is complicated due to the existence of several types of surface hydroxyl groups. Although there are many sorption experiments on goethite, only little is known about sorption mechanisms at a molecular level.

In this work we want to contribute to the understanding of the surface structure of the goethite by means of DFT calculations using cluster models. Cluster models were derived from periodic surface models, which were obtained with the program VASP. All cluster calculations are performed in a spin-unrestricted formalism at the B3 LYP/SVP level of theory using the program TURBOMOLE. To preserve the structure of the goethite surface only the surface hydroxyl groups were optimized and the rest of the cluster geometry was kept fixed. The goethite structure consists of distorted tetrahedra with Fe(III) cations in their centers which are connected via μ -oxo-bridges. In such structural configuration a spin-crossover coupling exists between iron centers. From experiments it is known that goethite is an antiferromagnetic material at room temperature. Owing to this fact, we also investigated low- and high-spin states of modeled clusters. In the low-spin configurations a broken-symmetry approach was used. We also investigate interactions of these clusters with water molecules. As already mentioned above, the goethite surface is formed from several types of hydroxyl groups, which represent various interaction sites for molecules. Adsorption models with single water molecule for each interaction site were created. The water molecule together with the surface hydroxyl groups was relaxed. The interaction energy was calculated for each interaction site and calculated energies were compared.

Spin-unrestricted MO calculations on systems containing 3d elements (in our case Fe) represent a serious problem. Using standard conditions SCF procedure usually failed due to low HOMO-LUMO separation or reordering of MOs. Moreover, in cases with many atoms a discrete character of MOs disappears. Thus, in the first phase we had to find an optimal set of SCF parameters to get a converged wave function. We have optimized 3 parameters available in the TURBOMOLE package: a damping factor (determines the weight of the Fock matrix from the previous SCF step), orbital shift and Fermi smearing (allows fractional occupation near the HOMO-LUMO separation during the SCF procedure). Finally, we have found that a combination of the damping factor > 5 with Fermi smearing using $T=300$ K stabilized the SCF convergence. We have observed that better SCF convergence was reached for the high-spin states in comparison to low-spin states. Preliminary results indicate that the high-spin states are energetically more stable than low-spin states by about 0.7 eV/Fe(III).

(Austrian Science Fund within Project P17967-N11)

Maria Cristina dos Santos* (PQ)

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66.138, CEP 05315-970, São Paulo, SP, Brasil

PALAVRAS-CHAVES: : oligoacene, Peierls distortion, magnetic states

Polyacene, $(C_8H_4)_x$, is an organic conjugated polymer formed from fused benzene rings. Although acene chains longer than heptacene have never been synthesized, polyacene received attention in the last decades due to theoretical predictions of a vanishing band gap and superconductivity [1]. Renewed attention has been drawn to the acene series after the use of tetracene and pentacene as active materials in organic thin film transistors [2]. These small oligomers produce high quality thin films and present the highest field effect mobilities among “electronic” organic compounds.

More recently, oligomers up to decacene have been theoretically studied in the framework of density functional theory [2] (DFT). It was proposed that oligocenes higher than heptacene should present a triplet ground state and a vanishing band gap. These calculations have also led to the conclusion that oligocenes should present uniform bond lengths and absence of Peierls distortion. Further work within the same level of theory predicted a singlet ground state with diradical character [2,3].

The present work deals with oligocenes having 20 up to 23 fused rings and polyacene. The oligomers were chosen so that they are large enough to approach the polymer properties and to study whether there are effects related to even or odd number of fused rings. DFT with the B3LYP/6-31G* [4] functional, the same as in Ref. 3, was employed. The oligomer and polymer calculations were performed using Gaussian 03 [5], the latter using the Periodic Boundary Condition (PBC) recently added to Gaussian 03. The molecular conformations of the four oligomers were fully optimized assuming a singlet ground state. A triplet state calculated for 20-acene resulted in lower energy than the singlet state but had also large spin contamination ($\langle S^2 \rangle = 3.47$). No attempt has been made to find a diradical state.

The unit cell optimization of polyacene resulted in the *trans* distorted ground state, with bond lengths of 1.389 Å and 1.418 Å along the polyene line and 1.466 Å between the polyene chains. The calculated band gap is 0.87 eV. A symmetric structure can be optimized adopting half the unit cell formula, $(C_4H_2)_x$, which results in uniform bond lengths of 1.403 Å and 1.466 Å between the polyenes. The energy difference between these states is 11 meV per unit cell. The oligomers present a *cis* distortion of bonds at the chain end, as expected. However, soliton-like distortions form along the structures, two of them near the chain ends and one in the middle, regardless the number of fused rings. As the energy cost to form conjugation defects is very low (11 meV per unit cell), several of them could be created in normal conditions. These defects produce localized states in the rather small band gap and might lead to magnetic states (ferromagnetic or antiferromagnetic). This reach electronic structure could be a tentative explanation to the observation of ferromagnetism in proton irradiated graphite [6]. [FAPESP, CNPq]

*e-mail: mcsantos@if.usp.br

1. S. Kivelson and O. L. Chapman, Phys. Rev. B **28**, 7236 (1983).
2. M. Bendikov, F. Wudl, and D.F. Perepichka, Chem. Rev. **104**, 4891 (2004).
3. M. Bendikov et al., J. Am. Chem. Soc. **126**, 7416 (2004).
4. A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
5. Gaussian 03, Rev.B03, M.J. Frisch et al.m Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.
6. P. Esquinazi et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 227201 (2003).

Frank Wilson Fávero^{1*} (PG), Ana Carolina Furlan(PG)¹, Munir S. Skaf (PQ)¹

¹*Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP (frank@iqm.unicamp.br).*

Palavras-Chaves: dinâmica molecular, fluidos supercríticos, solvatação.

Um fluido supercrítico é qualquer substância que se encontra acima de sua temperatura crítica. As características de um fluido supercrítico incluem a possibilidade de se atingir densidades próximas a da fase líquida, bem como viscosidade e difusividade típicas de gases. As propriedades de solvatação dos fluidos supercríticos são muito sensíveis às variações das condições termodinâmicas. Eles são muito compressíveis, especialmente na vizinhança do ponto crítico. Como consequência, seus poderes de solubilização podem ser amplamente alterados variando-se a pressão ou a temperatura do sistema. Fluidos Supercríticos desempenham papéis extremamente importantes em processos industriais de separação e extração. O CO₂ é o mais adequado para ser usado como solvente supercrítico na indústria de produtos alimentícios e farmacêuticos, principalmente na extração e/ou separação de compostos termosensíveis. Seu uso nesses processos apresenta diversas vantagens em relação aos solventes tradicionais, pois, fornece produtos sem contaminantes orgânicos, sendo considerada uma tecnologia ambientalmente benéfica¹.

A capacidade do CO₂ solubilizar moléculas polares é limitada, mesmo em altas densidades. A adição de compostos polares (co-solventes), miscíveis em CO₂, pode aumentar a capacidade do sistema como solvente para solutos polares. Entre os co-solventes o Etanol é o mais empregado por sua baixa toxicidade. Compreender os mecanismos associados aos processos de solvatação no estado supercrítico é de fundamental importância para a otimização e aprimoramento destes processos. É neste contexto que a simulação de dinâmica molecular (MD) tem se destacado como uma importante ferramenta para a modelagem e compreensão desses fenômenos em escala molecular. Neste trabalho empregamos simulações de MD visando compreender os fenômenos relacionados à solvatação e transporte de moléculas orgânicas em meios supercríticos².

Para as moléculas de CO₂ o potencial intermolecular usado é o "Elementary Physical Model-2" (EPM2), desenvolvido por Harris e Yung³, modelo que reproduz a curva de coexistência Líquido-Vapor bem como o ponto crítico (T_c=304.2K, P_c= 73 bar e ρ_c=468 kg/m³). Para o etanol usamos o campo de força OPLS. Para os solutos foram usados os potenciais do campo de força OPLS-AA com geometrias de equilíbrio e cargas parciais determinadas por cálculos quânticos *ab-initio*.

Os sistemas estudados são constituídos de um soluto (cafeína, teofilina, teobromina além dos fitofármacos brasileiros voacangina e coronaridina) em uma mistura com 95% CO₂ e 5% de Etanol nas densidades de 0,25ρ_c e 2,00ρ_c em diferentes temperaturas. Verificamos a influência do co-solvente etanol nas propriedades de estrutura e dinâmica dos sistemas alcalóides e CO₂ em função da temperatura e da densidade. A presença de um co-solvente polar intensifica a interação entre solvente e soluto, apresentando formação de ligações de hidrogênio. As propriedades de estrutura indicam uma solvatação preferencial pelo etanol e a dinâmica com co-solvente torna-se mais lenta. Estes efeitos são atribuídos à interação do co-solvente com o soluto. As propriedades estudadas são mais sensíveis à mudança de temperatura para baixas densidades. (CNPq, FAPESP)

1. Noyori, R., Guest editor, *Chemical Reviews*. **1999**, 99, issue 2.

2. Favero, F. W., Skaf, M. S., *J. Supercrit. Fluids*. **2005**, 34, 237.

3. Harris, J.G., Yung, K.H., *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 12021.

Lucas Viani* (PG) and Maria Cristina dos Santos (PQ)

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66.138, CEP 05315-970, São Paulo, SP, Brasil

PALAVRAS-CHAVES: Doped fullerenes, molecular rectifier, semi-empirical calculations

Closed molecular structures made of carbon have been intensively studied in the last years, especially after the discovery of the fullerenes [1] and carbon nanotubes [2]. These structures are very attractive due to their outstanding structural and electronic properties. Several applications, including molecular actuators, transistors and rectifiers have recently been proposed in which some closed molecular form plays an active role in the electronic device. The control and manipulation of the molecular electronic properties are done in a variety of ways, for example through functionalization or doping.

The doping of fullerenes and nanotubes has been reported by several authors. The most common doping agents are boron and nitrogen, since the former has one electron less and the latter has one electron in excess compared to carbon. Varying the relative concentrations of C, B, and N in the molecular species allows the control of the number of π electrons and the strength of the chemical bond in certain regions of the molecule, especially the curved and stressed regions.

In the present work the structure and stability of heterofullerenes $C_{n-x}B_x$ and $C_{n-x}N_x$ ($40 \leq n \leq 50$) were theoretically investigated through PM3 [3] semi-empirical quantum chemical calculations. The package SPARTAN [4] was used. For comparison purposes, calculations on C_{60} were also carried out. The evolution of structure and stability of C_{60} under boron and nitrogen substitution were theoretically investigated by Xie and collaborators [5]. These authors used density functional theory with B3LYP functional combined with the 6-31G* basis set. Our PM3 calculations reproduced the B3LYP/6-31G* molecular geometries on doped C_{60} and gave essentially the same results concerning the molecular stability. The calculated heats of formation indicate that the structure of small fullerenes stabilize upon boron and nitrogen substitution. This is one major advantage of small fullerenes over C_{60} , which is very stable in the pure form and the introduction of heteroatoms usually destroys its symmetry and increases the heat of formation. The existence of $C_{n-x}N_x$ molecular cages has already been established [6] and the comparison between boron and nitrogen doped molecules suggests that the boron substituted species should be experimentally obtained as well. Two C_{50} isomers appear as the most stable substituted small fullerenes, with heats of formation per atom approaching that of C_{60} . Calculations at the BLYP/6-31G* [7] level of theory were carried out to assess the electronic structure of B and N doped C_{50} isomers. Results are consistent with the most stable substituted molecules forming suitable donor/acceptor pairs that could be used to build molecular rectifiers. [FAPESP, CNPQ]
*e-mail: lviani@macbeth.if.usp.br

1. H.W. Kroto et al., Nature **318**, 162 (1985).
2. S. Iijima, Nature (London) **354**, 56 (1991).
3. J. J. P. Stewart, J. Comp. Chem. **10**, 209 (1989).
4. Spartan02, Wavefunction Inc (2001).
5. R.H. Xie et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 206502 (2003).
6. D. Schultz, R. Droppa Tr., F. Alvarez and M. C. dos Santos, Phys. Rev. Lett. **90**, 015501 (2003).
7. A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).

Molecular Dynamics Simulation of Calcium Binding Effects to an Anionic Lipid Bilayer

Emanuele L. C. Campelo(IC), Raquel S. Leviski(PG), Hubert Stassen (PQ), Paulo F. B. Gonçalves(PQ)*.

Grupo de Química Teórica

Palavras-chaves: *Membrane Simulaion, Molecular Dynamics, Ion Binding Effect*

Molecular dynamics simulations on a mixture of 25% of POPG (1-palmitoyl-2-oleyl-sn-phosphoglycerol) and 75% POPE (1-palmitoyl-2-oleyl-sn-phosphoethanolamine) were performed to demonstrate the effect of the calcium bivalent cation on the membrane liquid-crystalline phase. Three simulations of the mixture described by the CHARMM force field were carried out: one (50 ns) containing the sodium monovalent cation as counterion as a reference for comparison with other simulations, the second simulation (50 ns) with the calcium bivalent cation sufficiently concentrated to neutralize the membrane, and the third simulation (80 ns) with a high concentration of calcium. We observed that the ions are essentially situated in the region of the phosphate groups of the phospholipids. A small increase in the order parameter of the aliphatic chain comes along with the binding of calcium ions, accompanied by a decrease in the fluidity of the lipid bilayer due to the coordination of the ions in the bilayer. The conclusions presented here differ from results previously obtained with the GROMOS force field and justifications are presented.

Interaction of chlorpromazine with phospholipid monolayersMónica Pickholz (PQ)*, Osvaldo N. Oliveira Jr.^b (PQ) and Munir S. Skaf (PQ)

*monik@ifi.unicamp.br

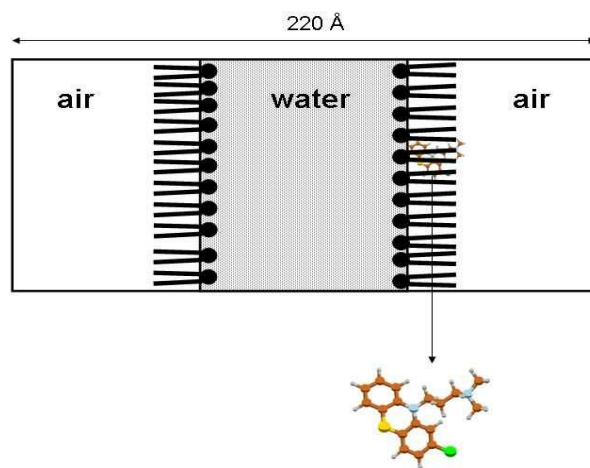
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, Campinas 13083-970 (Brazil)

^bInstituto de Física de São Carlos, USP, CP 780, São Carlos 13560-970 (Brazil)

Keywords: molecular dynamics, chlorpromazine, lipid monolayer

Chlorpromazine (CPZ) is a neuroleptic drug, widely used in the treatment of psychiatric disorders. Because of its amphiphilic character, CPZ may partition into the lipid bilayer of cell membranes, and then reach the central nervous system. In experimental studies of ligand-membrane systems, the use of Langmuir monolayers of phospholipids as a membrane model provides a highly informative approach for studying drug-lipid interactions, as there is no curvature and the lateral packing can be precisely controlled [1].

In this work, we have performed a series of molecular dynamics simulations to investigate the interactions between CPZ and dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC), a zwitterionic phospholipid, in Langmuir monolayers at the atomistic level. The simulations were carried out at different surface densities within the NVT ensemble. Results show that neutral CPZ preferentially solvates in the lipid tail region of phospholipids. The dependence of the monolayer properties on the surface density, and presence of CPZ, is explained in terms of atomistically detailed pair distribution function and electron density profiles. The main effect observed is a significant ordering of DPPC chains (as monitored by NMR type order parameters) in the presence of CPZ.

Schematic representation of the simulation geometry employed**Chlorpromazine**

[1] A.A. Hidalgo, W. Caetano, M. Tabak and O.N. Oliveira Jr., *Biophysical Chemistry*, 109 (2004) 85.

Maurício D. Coutinho-Neto ^(a) (PQ), I-Chun Lin ^(b) (PG), Otto A. von Lilienfeld ^(b) (PQ), Ivano Tavernelli ^(b) (PQ), Camile Felsen ^(b) (PG) e Ursula Rothlisberger ^(b) (PQ)

(a) Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, Recife, PE, CEP 50.740-540, e-mail: cneto100@yahoo.com, (b) LCBC, ISIC, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015, Lausanne, Suisse.

Palavras Chave: van der Waals, DFT, Dímero.

A inabilidade de funcionais da densidade como o LDA (aproximação do gradiente local) e funcionais do tipo GGA (aproximação do gradiente generalizado) tais como BLYP, PBE e BP em descrever interações intermoleculares fracas (forças de London) é bem documentada na literatura.

Recentemente foi demonstrado que os efeitos de dispersão na teoria do funcional da densidade (DFT) podem ser incluídos via o uso de potenciais atômicos efetivos não locais (DCACPs). Neste trabalho, determinamos os DCACPs para vários elementos de relevância biológica tais como C, N, O, e P utilizando funcionais da densidade BLYP e PBE. Os cálculos CCSD(T) das energias de interação em complexos de van der Waals (vdW) foram utilizados como referência na determinação dos DCACPs. Mais explicitamente, utilizamos os seguintes complexos de vdW para o procedimento de calibração: $(C_6H_6)_2$, $(CO_2)_2$, N_2 , $(PO_3)_2$. A escolha de tais complexos visa minimizar simultaneamente o custo computacional dos cálculos CCSD(T) e maximizar a transferibilidade dos parâmetros obtidos para os DCACPs. Determinamos também os potenciais DCACPs para os gases nobres (He_2 , Ne_2 , Ar_2 , Kr_2), e investigamos a dependência dos parâmetros do DCACPs com relação ao funcional densidade sendo utilizado (BLYP, PBE, PW91).

A performance do método é investigada na determinação da estrutura de complexos de vdW entre anéis aromáticos (*stacking*) envolvendo carbono, nitrogênio e oxigênio. Resultados sugerem uma excelente transferibilidade dos DCACPs determinados nos complexos modelo. A incorporação de interações moleculares fracas em métodos *ab-initio* é fundamental na determinação correta de propriedades estáticas e dinâmicas de sistemas biológicos, a exemplo da molécula de DNA. A simplicidade e a eficácia dos DCACPs garantem um aumento na precisão de cálculos de dinâmica molecular *ab-initio* em sistemas de interesse biológico sem acarretar em maiores custos computacionais.

UNUSUAL HYDROGEN BOND IN ACETYLENE-2HF COMPLEX: THE AIM STUDY OF H- π AND INTRAMOLECULAR INTERACTIONS

Boaz G. Oliveira¹(PQ), Alessandra M. Tavares²(PQ), Regiane C. M. U. de Araújo¹(PQ) and Mozart N. Ramos³(PQ)

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58036-300, João Pessoa – PB.

²Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão (CEFET-MA), 65919-050, Maranhão - MA

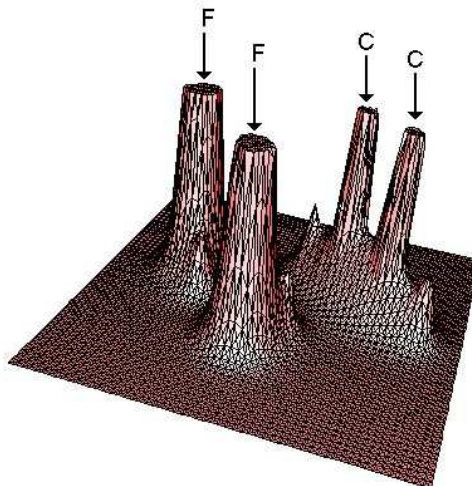
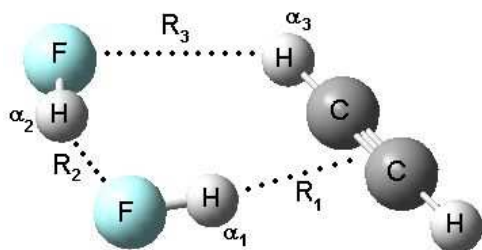
³Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50739-901, Recife – PE.

Corresponding author: b3lyp@walla.com (✉)

Palavras-chave: *Hydrogen bond, acetylene, AIM.*

In recent years, several works has been published about hydrogen complexes formed through the interaction of molecules that have a high electron density with electrophilic species, which in many cases are typical Lewis acids such as, for example, hydrogen halide. How experimentally as theoretically, these hydrogen complexes has widely studied and, the results shows that the hydrogen bond is formed orthogonality to medium point of $C\equiv C$ bond in the acetylene molecule. However, rise a new aspect about this π interaction in reference to tri-molecular hydrogen complex, which consisting of hydrogen fluoride dimer and the acetylene molecule (C_2H_2-2HF). For complete elucidation of these hydrogen complex, structural, electronic and vibrational harmonic spectrum have been studied by DFT method using the B3LYP/6-311++G(d,p) calculation level, as well as the topological properties of the electron density charge distribution, $\rho(\vec{r}, X)$, has also been analyzed in terms of the AIM theory. The nature of this hydrogen bond have also been discussed using the Laplacian

of the electron density, $\nabla^2 \rho(\vec{r}, X)$, where a π interaction (R_1) between the hydrogen (α_1) of fluoride acid and the $C\equiv C$ bond, as well as a hydrogen bond formed between the fluoride acid dimer (R_2). However, a new interaction is discovery (R_3), which is formed by fluoride atom of acid dimer and the hydrogen (α_3) of the acetylene molecule, forming a cyclic stabilized structure of the acetylene, as can be seen in Figure. For the three hydrogen formed in the acetylene-2HF complex, the AIM theory characterize undoubtedly these interactions in intensity order to $R_2 > R_1 > R_3$.



(CAPES, CNPq)

A theoretical study of cooperative effects in the homo and heteromeric hydrogen bond chains (HCN)_n-HF with $n = 1, 2$ and 3

Verneck M. Soares¹(PQ), Alessandra M. Tavares²(PQ), Boaz G. Oliveira³(PQ), Elizete Ventura ³(PQ), Regiane C. M. U. Araújo³(PQ), Antônio B. Carvalho³(PQ) and M. N. Ramos⁴(PQ)

¹Centro Federal de Educação Tecnológica da Bahia (CEFET-BA), 47800-000, Barreiras – BA

²Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão (CEFET-MA), 65919-050, Maranhão – MA

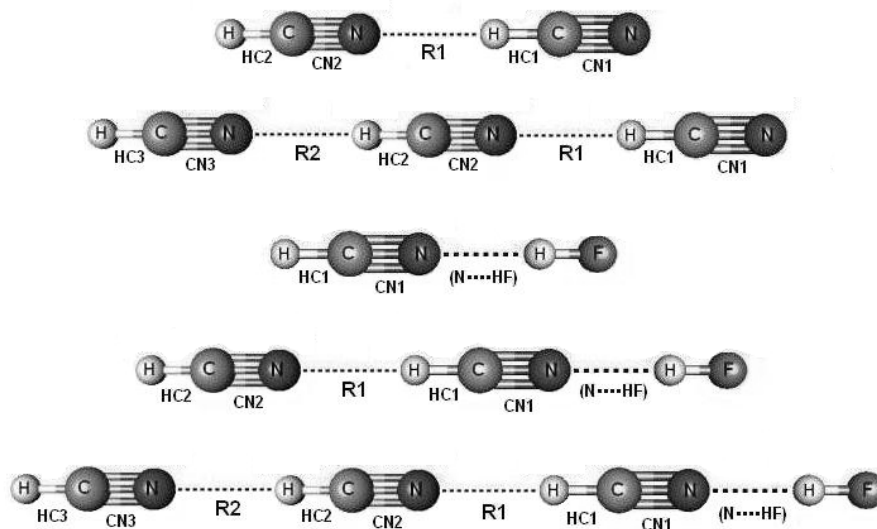
³Departamento de Química – Universidade Federal da Paraíba, 58036–300–João Pessoa – PB

⁴Departamento de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco – 50739-901 Recife – PE – Brazil

Corresponding author: alessatavares@yahoo.com.br (✉)

Palavras-Chave: Hydrogen bond, clusters, cooperative effect.

Theoretical investigations concerning the formation of hydrogen bonds in heteromeric clusters of the type (HCN)_n-HF ($n = 1, 2$ and 3) have been performed through *ab Initio* orbital molecular calculations at MP2 and DFT/B3LYP levels, with the 6-311++G(d,p) base set. It is well known that the formation of hydrogen bond leads to important changes in the structural, electronic and vibrational parameters of the free species. Some important parameter are, for instance, the increment in the distance of the HF proton donor species, δr_{HF} ; the increment in the HC1 distances of the acceptor and donor proton species, δr_{HC1} ; the amount of intermolecular charge-transfer among the HCN species in the (HCN)_n group; and the most significant changes occur in the vibrational spectra related to the frequencies, $\Delta\nu^{STR}$. The stabilization criteria of clusters formed by hydrogen bond are based on the cooperative effect, a clear indication of an interactive phenomenon in homoclusters chains such as (HCN)_n with $n = 2$ and 3 . However, according to our results, the cooperative effect in heteroclusters, as compared to homoclusters, is just partial, due to the presence of the HF, which is responsible for an edge effect, as can be observed in Figure below.



(CAPES, CNPq)

Simulação Monte Carlo do enovelamento de proteínas: Importância das interações hidrofóbicas, estéricas e estudo de pseudo-nós.

William F. D. Vilela¹ (IC), Aguinaldo R. de Souza² (PQ). vilela@fc.unesp.br

¹ Universidade de São Paulo, USP, IQSC, São Carlos/SP, Grupo de Modelagem e Simulação Molecular, Bauru/SP. ² Universidade Estadual Paulista, UNESP, Grupo de Modelagem e Simulação Molecular, Bauru/SP, CEP 17030-360.

PALAVRAS-CHAVES: Proteínas, Monte Carlo, Enovelamento.

O enovelamento de proteínas é um dos problemas biológicos mais complexos que podem ser descritos em termos puramente atômicos e constitui um campo muito ativo de pesquisas. O problema central do enovelamento ou folding de proteínas está em prever qual a estrutura nativa formada a partir de sua seqüência de aminoácidos. Devido à complexidade dos mecanismos envolvidos, a abordagem via sistemas minimalistas e a utilização de simulação computacional, permitem-nos abordar aspectos específicos do sistema. Objetivando estudar a importância das interações hidrofóbicas e estéricas, no enovelamento protéico, foi implementado um algoritmo em Fortran90 onde a ênfase é a modelagem molecular, via método de Monte Carlo do mecanismo de busca de estruturas nativas como mínimos na superfície de energia potencial. Os efeitos hidrofóbicos juntamente com as especificidades estéricas são tratados explicitamente através de interações entre a cadeia protéica e as moléculas de solvente. Os atributos químicos e peculiaridades estéricas dos resíduos são codificados num alfabeto de 20 letras, que através de uma sintaxe foi possível determinar a seqüência de aminoácidos adequada à configuração alvo. O modelo físico adotado é composto por uma cadeia linear de aminoácidos na presença de um solvente. As unidades da cadeia, representando os resíduos de aminoácidos são assumidas como ocupando sítios consecutivos e distintos em uma rede unitária de dimensões 3x3x4. Os demais sítios são considerados como moléculas de solvente. Na análise utilizamos parâmetros determinados a partir de comparações entre as configurações de máxima compactação, o número de contatos nativos e a energética do sistema.

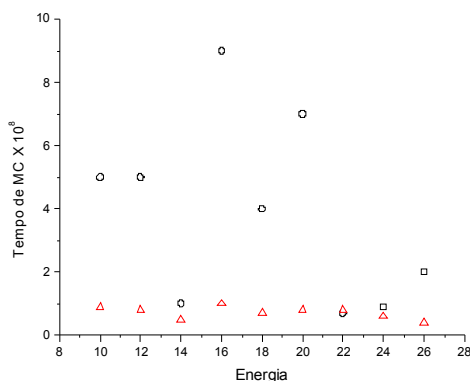


Figura 1. Tempo de Enovelamento X Energia.

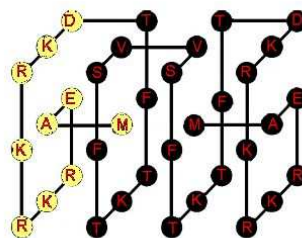


Figura 2. Pseudo-nós.

Na Figura 1 apresentamos o Tempo de Enovelamento ($MC \times 10^9$) versus Energia: os pontos (○) referem-se a estruturas nativas que apresentam pseudo-nós em sua conformação e os pontos (△) referem-se a estruturas nativas que não apresentam. O tempo de enovelamento encontrado nas simulações é, na maioria dos casos, maior para as estruturas que apresentam pseudo-nós. Em alguns casos, no entanto, os tempos de enovelamento se equivalem para os dois tipos de estruturas, como, por exemplo, para as energias iguais a 14, 22 e 24. Na figura 2 a estrutura apresenta uma simetria, isto é, o final e o início da cadeia formam pseudo-nós. Estas estruturas apresentam os maiores tempos de enovelamento.

Agradecimentos: CNPq

O MÉTODO GSA APLICADO A PROBLEMAS EM ESTRUTURA ELETRÔNICA. O PROBLEMA HARTREE-FOCK POPLE-NEBET: O MÉTODO UHF-GSA

*Luiz A. C. Malbouisson^{1,2} (PQ), Micael D. de Andrade¹ (PG), Marco A. Chaer Nascimento² (PQ), Kleber C. Mundim³ (PQ)
e-mail: lmalboui@ufba.br

¹ Instituto de Física da UFBA, ² Instituto de Química da UFRJ, ³ Instituto de Química da UNB.

PALAVRAS-CHAVES: mínimo absoluto Hartree-Fock, Generalized Simulated Annealing

Métodos estocásticos têm sido aplicados em problemas de otimização e têm atraído atenção devido à sua conveniência para tratar problemas a muitas variáveis. Um desses métodos, o Generalized Simulated Annealing (GSA)¹, tem sido usado em diversos problemas (novas estruturas e enovelamento de proteínas, superfícies de energia potencial, gravimetria e propriedades mecânicas de ligas) com resultados. Alguns métodos em estrutura eletrônica como, por exemplo, o método Hartree-Fock (HF), são problemas de extremos cujas equações de condição necessária (condições de primeira ordem para ocorrência de extremos) não são lineares. Assim as equações HF admitem várias soluções, em princípio, e o funcional HF pode ter diversos extremos que incluem vários mínimos onde o estado fundamental HF é o mínimo absoluto. As metodologias usuais para tratar este problema, baseadas na resolução destas equações de condição necessária, não podem garantir a obtenção do mínimo absoluto². Por outro lado, os resultados do GSA para uma diversidade de problemas de extremos motivam-nos a estendê-lo aos problemas variacionais não-lineares em estrutura eletrônica. Nessa direção começamos aplicando, com sucesso, o GSA ao problema HF-Roothaan real de camada fechada³ e nesta comunicação⁴ estendemos este algoritmo para o problema HF-Pople-Nesbet⁵. Um aspecto importante desta abordagem, decorrente da natureza estocástica do método, é que a convergência para o mínimo absoluto não depende, em princípio, dos orbitais moleculares iniciais e não necessita de nenhuma ocupação orbital pré-determinada.

O método aqui denominado UHF-GSA está sendo testado em duas situações: i) calculando o estado fundamental HF dos sistemas AH, AH², AH³, AH⁴, AB, AA e HCHO usando as bases STO-6G, double-zeta (DZ), triple-zeta e DZ com funções de polarização (DZp); ii) construindo curvas de energia x distância interatômica para sistemas AH, AB e AA, na base DZp, no intervalo [1.0, 20.0] (em unidades atômicas).

¹ C. Tsallis and D. A. Stariolo. Physics A. 1996, 233, 395; K. C. Mundim and C. Tsallis. Int. J. Quantum Chem. 1996, 58, 373;

² Kudin, K. N.; Scuseria, G. E.; Cancès, E. J Chem Phys 2002, 116, 8255;

³ de Andrade, M. D.; Mundim, K. C.; Malbouisson, L. A. C. Int J Quantum Chem 2005, 203, 493;

⁴ Resultados iniciais foram apresentados no II Workshop de Física Molecular e Espectroscopia (UFF-Niterói, Dez 2004). Trabalho a ser submetido para publicação.

⁵ J.A Pople and R.K Nesbet, J. Chem. Phys. 1954, 22, 571.

(Apoio: CAPES)

OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA A NÍVEL HARTREE-FOCK USANDO O "GENERALIZED SIMULATED ANNEALING".

*Micael D. de Andrade¹ (PG), Kleber C. Mundim² (PQ), Marco A. Chaer Nascimento³ (PQ), Luiz A. C. Malbouisson^{1,3} (PQ)
e-mail: micael@ufba.br

¹Instituto de Física da UFBA, ²Instituto de Química da UnB, ³Instituto de Química da UFRJ

PALAVRAS-CHAVES: otimização de geometria, Hartree-Fock, Generalized Simulated Annealing.

O problema de otimização global é um assunto de interesse corrente. Métodos estocásticos têm sido usados no estudo de uma variedade de problemas de determinação de mínimos locais e globais. Um método desta natureza, o Generalized Simulated Annealing (GSA), tem sido aplicado, com bons resultados, em diversos destes problemas como, por exemplo, na previsão de novas estruturas e envelhecimento de proteínas entre outros.

Por outro lado, um relevante problema em mecânica quântica molecular é a previsão de conformações de sistemas moleculares. Este é um problema, em geral, não-linear e as superfícies de energia dos sistemas podem apresentar uma variedade de pontos extremos. Neste trabalho apresentamos um método, não baseado em expansões da função energia e suas derivadas em termos das variáveis conformacionais, para a determinação de geometrias moleculares em nível Hartree-Fock (HF) *ab initio*. Distintamente, faz-se uma otimização direta do funcional energia total HF através de uma estratégia estocástica, o método GSA. Em nosso procedimento gera-se, simultânea e independentemente, os orbitais moleculares ocupados, **C**, e a conformação molecular, **X**, a cada ciclo do procedimento iterativo. Com **C** ortornormalizado e **X**, calcula-se a energia total do sistema e, com os critérios estocásticos do procedimento GSA, seguem-se os ciclos do algoritmo até atingir-se a convergência dentro de uma precisão pré-estabelecida.

Esta metodologia é uma extensão do método HF-GSA¹, para determinação do mínimo absoluto do problema HF restrito de camada fechada, e UHF-GSA², para determinação do mínimo absoluto do problema HF Não-Restrito de Pople-Nesbet. Ela é extensível para otimização de geometria com outros métodos variacionais em estrutura eletrônica como, por exemplo, o Multi-Configuracional SCF. Um aspecto importante desta nova abordagem, decorrente da natureza estocástica do método, é que a convergência para o mínimo global não depende, em princípio, dos valores iniciais de **C** e de **X** e não necessita de nenhuma ocupação orbital pré-determinada.

Aplicações foram realizadas com sucesso na determinação das geometrias de equilíbrio no estado fundamental HF de dímeros AH, AA e AB envolvendo átomos da primeira linha, utilizando as bases STO-6G, double-zeta (DZ) e DZ com funções de polarização. Nossos resultados foram comparados com as otimizações realizadas com a metodologia usual.

¹ de Andrade, M. D.; Mundim, K. C.; Malbouisson, L. A. C. Int J Quantum Chem, 2005, 103, 493;

² Resultados iniciais foram apresentados no II Workshop de Física Molecular e Espectroscopia (UFF-Niterói, Dez 2004). Trabalho a ser submetido para publicação.

(Apoio: CAPES)

ALCALÓIDES OXAPORFÍNICOS: EVIDÊNCIAS DE ALGUMAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS PARA FINS DE ELUCIDAR O COMPORTAMENTO EXPERIMENTAL NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DOS MESMOS.

Hércules S. Miglio¹(PQ), Denise Brentan da Silva²(PG), João R. Fabri²(PG), João M. de Siqueira²(PQ).

1. Bolsista DCR, CNPq, FUNDECT Universidade Federal de Mato Grosso do Sul – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul. E-mail: hercules@nin.ufms.br.
2. Laboratório de Farmacognosia – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

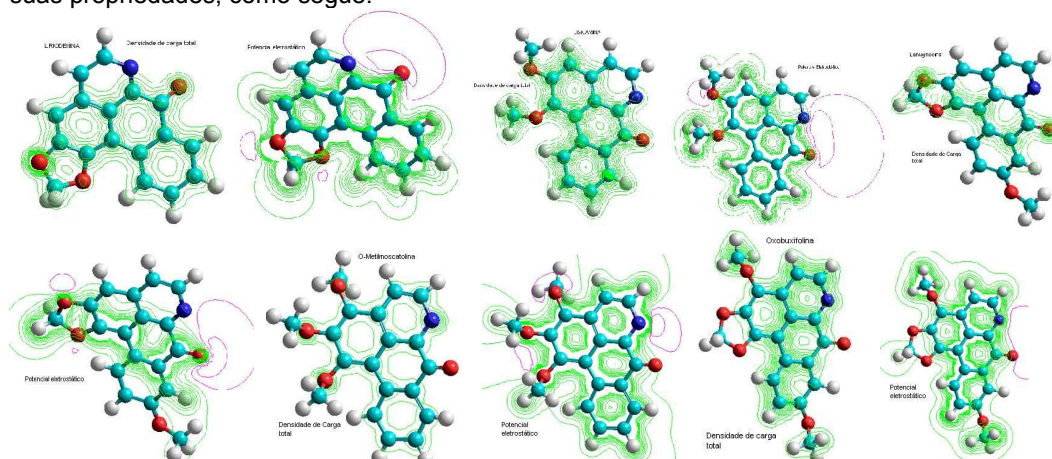
PALAVRAS-CHAVES: alcalóides oxaporfínicos, dft, afinidade protônica

INTRODUÇÃO

Os alcalóides oxaporfínicos podem possuir diversas atividades biológicas, como atividade citotóxica, anti-agregante plaquetário, antibacteriana e antifúngica, mas sua atuação concentra-se na atividade citotóxica. Uma nova metodologia de baixo custo para o isolamento e purificação desses alcalóides, que demonstrou grande eficiência, utilizando-se apenas ácido oxálico associado à sílica gel em placas cromatográficas. Assim, pode-se isolar alcalóides oxaporfínicos, possuidores de mesmo fator de retenção, como lisicamina e liriodenina de *Unonopsis lindimani*, lanuginosina, oxibuxifolina, O-metilmoschatoline de *Duguetia glabriuscula*, e liriodenina, lanuginosina de *Duguetia furfuracea*. No intuito de elucidar tal comportamento de separação em placas de cromatográficas impregnadas com ácido oxálico, o estudo teórico teve como fim verificar propriedades eletrônicas como: potencial eletrostático, densidade de carga total e afinidade protônica.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Para obtenção dos resultados teóricos utilizou-se o pacote Gaussian 03, DFT/B3LYP com uma base consistente 6-31G**. Os alcalóides estudados, como acima citados, apresentaram grandes semelhanças em suas propriedades, como segue:



A afinidade protônica encontrada para os cinco alcalóides foi de -250kcal/mol , exceto para o O-metilmoschatolina que foi de $-243,2\text{kcal/mol}$, coerência também apresentada junto aos resultados experimentais, pois este é o que possui o fator de retenção mais diferenciado entre os demais. Os resultados teóricos esclarecem, como numa primeira hipótese, que tais alcalóides se separariam devido a sua protonação diferenciada, sendo retidos na placa ao ionizar, isso não é um fator determinante já que todos possuem mesmos valores ou próximos de afinidade protônica. O que se sugere é que devido às variações que tais estruturas apresentam, quanto aos substituintes no anel, o cátion se torna mais volumoso diminuindo assim a força do par iônico, favorecendo variações significativas no fator de retenção quando estes são expostos na placa impregnada com ácido oxálico.

Apoio: CNPq, FUNDECT

Flávia Rolim^{1,*} (PQ), José Rachid Mohallem² (PQ), António J.C. Varandas¹ (PQ)

*flavia@fisica.ufmg.br

¹ Departamento de Química, FCT, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra, Portugal

² Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 30123-970 Belo Horizonte, MG, Brasil

Potential energy surface, adiabatic correction

A global adiabatic correction to the H₃⁺ triplet potential energy surface has been modeled, for the first time. The methodology consists in applying the variational adiabatic approach (VAA) to obtain the *ab initio* points as implemented in the Gamess code [1,2] and two complementary methodologies, namely the reproducing kernel Hilbert space [3] (RKHS) and double many-body expansion [4] (DMBE), to model the adiabatic correction itself. The form so obtained has been added to a Born-Oppenheimer H₃⁺ DMBE potential energy surface of near spectroscopic accuracy previously reported for the lowest triplet state of H₃⁺ [5]. Using the resulting full potential energy surface, we are currently performing spectroscopic calculations for zero total angular momentum in order to compare with the results obtained [6] when ignoring such a correction. Within the developed method, it may be possible to include isotopic effects already in the potential energy surface.

CAPES (Brasil), GRICES (Portugal)

[1] Mohallem, J.R.; Rolim, F.; Gonçalves, C.P. *Mol. Phys.* **2001**, *99*, 87.

[2] Gonçalves, C.P.; Mohallem, J.R. *Theor. Chem. Acc.* **1993**, *14*, 1347.

[3] Ho, T.S.; Rabitz, H. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2584.

[4] Varandas, A.J.C. *Adv. Chem. Phys.* **1988**, *74*, 255.

[5] Cernei, M.; Alijah, A.; Varandas, A.J.C. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 253.

[6] Alijah, A.; Viegas, L.P.; Cernei, M.; Varandas, A.J.C. *J. Mol. Spectrosc.* **2003**, *221*, 163.

PROPRIEDADES A UM ELÉTRON USANDO UM MÉTODO CI BASEADO EM MÚLTIPLAS SOLUÇÕES HARTREE-FOCK.

Luiz A. C. Malbouisson*^{1,2} (PQ)

lmalboui@ufba.br

¹ Instituto de Física, UFBA, Depto. de Fís. Est. Sólido, Campus Universitário de Ondina, 40210-340, Salvador, BA.

² Instituto de Química, UFRJ, Depto. de Físico-química, Cidade Universitária, CT, Bloco A, Sala 412.

PALAVRAS-CHAVES: *Múltiplas soluções Hartree-Fock, CI Multi-Referência, Propriedades a um Elétron*

Em geral não é possível determinar exatamente as funções de estado de sistemas mecânicos quânticos. Métodos aproximativos são necessários para obter essas funções. Métodos aproximativos, por sua vez, podem ser, nas suas formulações, direcionados para a determinação de alguma seleção específica de observáveis. Os métodos aproximativos variacionais em particular privilegiam a variável dinâmica energia no cálculo das funções de estado. Contudo, no estudo de estrutura eletrônica molecular existem variáveis dinâmicas que dependem da distribuição de carga e que não são grandezas variacionais como, por exemplo, os momentos multipolares elétricos. Observáveis não-variacionais não exibem o comportamento monotônico decrescente da energia com a ampliação do domínio de busca dos extremos do funcional, ao contrário, apresentam um comportamento irregular. Isso significa que no escopo dos métodos aproximativos variacionais, melhores valores da energia não implicam necessariamente em melhores valores de observáveis não-variacionais. Isso introduz dificuldades na determinação de propriedades não-variacionais no âmbito desses métodos aproximativos. Uma forma de contornar o problema é a escolha de adequadas classes de funções para a formulação do método aproximativo variacional tal que a função de estado aproximada, forneça bons resultados dessas grandezas e da energia.

Neste trabalho investigamos essa questão usando um procedimento aproximativo variacional particular, um método de interação de configurações (CI) multi-referência Hartree-Fock (MRHF CI), para calcular, no estado fundamental, a energia e propriedades de um elétron. Em lugar de uma única referência, o estado fundamental HF, o MRHF CI usa diversos extremos HF (múltiplas soluções HF) como referências para expandir as funções de estado. São analisados sistemas moleculares AH, AB e AH₂ (A e B elementos da primeira linha). Para cada sistema estudado, são geradas diversas soluções HF. Com a ω -ésima solução HF e seus respectivos orbitais virtuais pode-se construir o conjunto de todas as funções de configurações da ω -ésima solução HF com as características de simetria de ponto e spin do estado de interesse¹, 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, \mathbf{G} , do espaço CI completo. Embora as bases \mathbf{B}_ω gerem o mesmo espaço CI as correspondentes funções de configurações destas bases têm distintos conteúdos de informação quanto-mecânica. Este último aspecto, e o caráter não variacional das propriedades sugere o uso de bases 'misturadas' na formulação do problema CI, isto é, bases MRHF formadas de \mathbf{G} , que incluam funções de configurações oriundas de diferentes soluções HF. Pode-se assim melhor extrair a informação das diversas bases mono-referência HF para o cálculo da energia e de propriedades. O uso de bases misturadas empresta, em certo sentido, ao método MRHF CI qualidades do método autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF), mas ainda com a linearidade da equação de condição necessária de extremos do problema variacional.

Testes iniciais com o método MRHF CI no cálculo do estado fundamental de sistemas do tipo AA e AH, usando a base atômica mínima, indicaram como possíveis os seguintes resultados²: alcançar com menor número de configurações, a energia de cálculos CI convencionais (mono-referência); com desvios entre 10⁻² e 10⁻⁶ hartrees na energia com relação ao cálculo CI convencional completo e com reduzido número de configurações nas bases MRHF, obter valores do momento de dipolo elétrico permanente com desvios dos resultados experimentais da mesma ordem que os obtidos em cálculos atuais com diversos métodos.

¹ Em nossos cálculos, singlete e representação totalmente simétrica dos grupos $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$ e C_{2v}

² Resultados não publicados.

A HIGHLY CORRELATED *AB INITIO* CONFORMATIONAL ANALYSIS OF CYCLOHEPTANE

Cleber P. A. Anconi^{1,2,*} (PG), Clebio S. Nascimento Jr^{1,2} (PG), Wagner B. De Almeida¹ (PQ), Hélio F. Dos Santos² (PQ)

*e-mail: cleber@netuno.qui.ufmg.br

¹LQC-MM: Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular, Depto. Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31.270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

²NEQC: Núcleo de Estudos em Química Computacional, Depto. Química, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36.036-900, Juiz de Fora, MG, Brasil

KEYWORDS: Conformational Analysis, Cycloalkanes, Low Frequency Modes

Conformational analysis of cycloalkanes, an important class of organic compounds, is of great relevance to both theoreticians and experimentalists. Theoretical calculations employing standard quantum chemical methods can be performed in the search for stationary points on the potential energy surface (PES) enabling the determination of equilibrium geometries, relative energies, spectroscopic and thermodynamic properties of minimum energy and transition state structures. By including the thermal energy corrections to the theoretical gas phase energies, evaluated for the perfect vacuum, direct comparison with experimental results can be made.

In the present work, the conformational analysis for the cycloheptane molecule has been carried out at the MP2/6-311G(d,p) and MP2/cc-pVDZ levels of theory, for structural parameters and harmonic frequency calculations, and using MP4(SDTQ) and CCSD-T highly correlated methods for energy difference evaluation. The effect of the low frequency vibrational modes on the calculation of relative Gibbs free energy values is observed and an approximate procedure for treating the non harmonic vibrational contributions, recently applied for the cyclooctane molecule¹, is used (see Table). In order to investigate the experimental predictions proposed in ref 2, theoretical infrared spectra, of a mixture containing 76% of TC and 24% of C, at 310.15 K, has been compared with experimental data from ref 3 and found to be in quantitative agreement, in the low frequency range (see Figure).

Table. Cycloheptane: "TC ==> CHAIR". T = 310.15K, p=1atm.

	$\Delta E_{\text{ele-nuc}}$	ΔH	ΔH^{HO} a	ΔG	ΔG^{HO} a
MP4 (SDTQ)/ 6-311G (d,p)	1.15	0.5 5	1.18	1.56 92%- TC	1.19 87%-TC
CCSD (T)/ 6-311G (d,p)	1.12	0.5 2	1.15	1.53 92%- TC	1.16 87%-TC
MP4 (SDTQ)/ cc-pVDZ	1.11	0.5 1	1.14	1.52 92%- TC	1.15 86%-TC
CCSD (T)/ cc-pVDZ	1.08	0.4 8	1.11	1.49 92%- TC	1.12 86%-TC
Expt. ^b					76(6)%- TC/C

^a Calculated excluding the low frequency modes as described in ref. [1].

^b Experimental value (T=310K) from ref. [2]: Mixture 76(6)%-TC /CHAIR.

[1]: H.F. Dos Santos, W.R. Rocha, W.B. De Almeida, Chem. Phys. 280 (2002) 31

[2]: J. Dillen, H.J. Geise, J. Chem. Phys. 70 (1979) 425.

[3]: Bocian, D.F., Strauss, H.L., J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 2866.

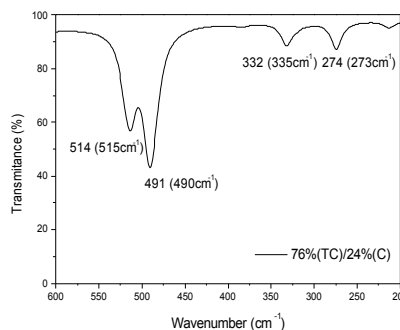


Figure. MP2/cc-pVDZ IR spectra of cycloheptane at T=310.15K of a mixture containing 76% of TC and 24% of C. The values in parenthesis are the experimental data from ref. [3].

Mauro L. Franco^{1,2,3*} (PG), Wagner B. De Almeida¹ (PQ) *e-mail: mauro@netuno.qui.ufmg.br

¹LQC-MM: Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular, Depto. Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31.270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

²Diretoria de Ciências Exatas (DCX)

Centro Universitário do Leste de Minas Gerais (UnilesteMG), Campus I, Coronel Fabriciano, 35.170-056, MG, Brasil.

³Centro de Pesquisa e Extensão (CEPEX)

Centro Universitário de Caratinga (UNEC), Unidade II Caratinga, 35.300-345, MG, Brasil.

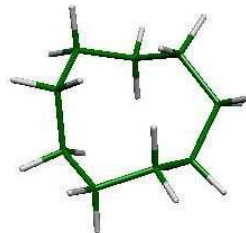
PALAVRAS CHAVE: Ciclononano, Análise Conformacional, MP2.

A análise conformacional de cicloalcanos, uma importante classe de compostos orgânicos, é de grande relevância para químicos teóricos e experimentais. Estudos experimentais conduzidos na fase gasosa, sob condições controladas de temperatura e pressão podem fornecer informações a respeito de parâmetros estruturais e populações conformacionais, portando sob diferenças de energia livre de Gibbs. Por um outro lado, cálculos teóricos mecânico-quânticos podem ser empregados na busca por pontos estacionários na superfície de potencial, possibilitando a determinação de geometrias de equilíbrio, energias relativas bem como propriedades termodinâmicas e espectroscópicas de estruturas de mínimos e estados de transição. A presença de modos normais de baixa frequência que podem não corresponder às vibrações reais, representa um problema ainda em aberto. O procedimento normalmente adotado consiste em tratar os modos de baixa frequência separadamente, utilizando-se métodos apropriados para avaliar a contribuição à energia térmica devida aos modos vibracionais não harmônicos.

No presente trabalho, as oito geometrias de mínimos encontradas foram otimizadas sem qualquer restrição de geometria utilizando os níveis de cálculo Hartree-Fock (HF), Teoria de funcional de Densidade (DFT) e Teoria de Perturbação de Moller Plesset (MP2), dos funcionais de troca-correlação disponíveis foi utilizado o funcional B3LYP. Os valores de energia livre de Gibbs e entalpia estão listados na tabela 1.

Tabela 1: Cálculo das energias relativas, entalpia e energia livre de Gibbs em kcal.mol⁻¹ das estruturas de mínimos do ciclononano.

Confórme ros	HF	B3LY P	MP2		
	E_{rel}	E_{rel}	E_{rel}	H_{rel}	G_{rel}
M-1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
M-2	-0.1	-0.1	1.1	0.9	0.2
M-3	1.2	1.3	2.5	2.3	1.6
M-4	a	a	3.8	3.6	2.9
M-5	3.3	3.3	3.9	3.9	3.5
M-6	a	a	7.1	7.1	6.3
M-7	10.2	10.3	11.3	11.0	10.8
M-8	a	a	10.2	10.0	9.0



A metodologia empregada mostrou-se satisfatória para obtermos os confórmeros do ciclononano. Um aspecto importante é o cálculo de correção térmica que permite o cálculo da energia livre de Gibbs e populações conformacionais, o qual também será discutido em detalhes. Em particular uma discussão do efeito dos modos normais de baixa frequência para o cálculo da correção entrópica é de grande relevância.

(CNPq – FAPEMIG)

Luis.A. Vasconcellos^{1*} (PQ), Melissa. C. Tonelli¹, (PG) João B. L. Martins².(PG). Júlio. R. Sambrano ¹ (PQ)

1. *Universidade Estadual Paulista, Grupo de Modelagem e Simulação Molecular, Bauru, SP, 17033-360, Brasil.*

2. *Universidade de Brasília, Instituto de Química, Brasília, DF, 70919-370, Brasil.*

E-mail: toninho@fc.unesp.br

Palavras-Chave: Superfícies, ZnO, DFT, Co

O Óxido de Zinco (ZnO) é um semicondutor iônico com um grande número de aplicações tecnológicas. Nestas aplicações pode-se citar o seu uso como pigmento, na indústria da borracha (onde abrevia o tempo da vulcanização), em processos catalíticos e sistemas de sensores de gases além de ser um excelente varistor. Estes varistores são em geral, constituídos por grãos condutores que formam uma camada fina (1 a 5 nm) rica em cátions que dopada com átomos de Bi, Co ou Mn, dissolvem-se no contorno do grão formando uma barreira de potencial. Desta forma, motivados pelo propósito de propiciar uma correlação entre trabalhos teóricos e experimentais, realizou-se um estudo computacional, via métodos de estrutura eletrônica, com o objetivo de analisar o efeito que a substituição de Zinco por Cobalto, na superfície (10 $\bar{1}$ 0) do ZnO a fim de verificar que propriedades sofrem alteração neste material. A simulação foi desenvolvida utilizando o programa CRYSTAL03 aplicando-se a Teoria do Funcional da Densidade, com os funcionais B3LYP associados ao conjunto de funções de base 8-411G para o O, 86-411d41G para Co e 86-411d31G para o Zn. Em particular analisam-se as propriedades estruturais e eletrônicas do cristal que possui um grupo de simetria espacial $P6_3mc - C_6^4 v$ e parâmetros de rede experimentais: $a = 3,249858 \pm 6 \text{ \AA}$ e $c = 5,206619 \pm 2 \text{ \AA}$, simetria hexagonal, cujo volume da célula unitária = $47.622830 \pm 9 \text{ \AA}^3$. Otimizou-se os parâmetros de rede obtendo-se $a = b = 3.29047 \text{ \AA}$ e $c = 5.199564,19 \text{ \AA}$. A seguir, construiu-se um modelo de 8 camadas para o ZnO, permitindo uma completa relaxação do modelo. Observa-se que os átomos de Zn e O da superfície são deslocados em direção ao interior do bulk, enquanto que os átomos da segunda camada sofrem um deslocamento contrário. Observa-se também que os átomos de Zn se deslocam na direção do eixo y. A próxima etapa é a substituição de átomos de Co por Zn na superfície que apresentam um deslocamento contrário quando comparados com o modelo puro. Com isto, pretende-se avaliar a interferência do dopante nas características semicondutoras do ZnO. Os demais resultados são comparados com resultados experimentais, analisados e discutidos em termos da estruturas de bandas, densidade de estados, distribuição de cargas e mapas de densidade eletrônica. (Fapesp, CNPq, Capes, Unesp)



1ª camada : Zn substituído por Co

2ª camada : ZnO puro

3ª camada : ZnO puro

4ª camada : ZnO puro

5ª camada : ZnO puro

6ª camada : ZnO puro

7ª camada : ZnO puro

8ª camada : Zn substituído por Co

Emerson A. Furtado (PG), Marco Antonio Chaer Nascimento (PQ) emerson@chaer.iq.ufrj.br

Instituto de Química da UFRJ – CT, bloco A sala 412-Ilha do Fundão CEP 21949-900 Rio de Janeiro, RJ.

Palavras-Chaves: zeólitas, ativação de alcanos, DFT.

As zeólitas, na sua forma protonada, são muito empregadas como catalisadores nas indústrias de combustíveis e petroquímica, nos processos de craqueamento catalítico, isomerização e alquilação de hidrocarbonetos. O entendimento do mecanismo destas reações, em nível molecular, é extremamente importante, não somente para estabelecer melhores condições experimentais, visando aumentar o rendimento em algum produto desejado, mas também para desenvolver novos catalisadores seletivos de interesse industrial.

O objetivo geral deste trabalho é o de gerar uma descrição microscópica mais precisa de determinados processos químicos, que podem ocorrer em reações de ativação de alcanos (etano, propano e n-butano) catalisadas por zeólitas ácidas (em especial a zeólita H-ZSM-5). Para esta tarefa, foram realizados cálculos quanto-mecânicos dos sistemas reacionais estudados, e uma descrição mais realista da estrutura da cavidade zeolítica (com aglomerados 5T e 20T). Foram verificados o caráter iônico e a formação de estados de transição do tipo íon carbênio para as reações de desidrogenação de etano, propano e n-butano (no carbono primário). Para a reação de craqueamento de etano observou-se ataque direto do próton ácido sobre o átomo de carbono, para o cálculo 5T (e não na ligação C-C), formando um íon carbênio metila, e uma molécula de metano. Já para o cálculo 20T, este ataque foi na ligação C-C. Para a reação de craqueamento do propano, verificou-se ataque direto do próton ácido sobre o átomo de carbono, formando um íon carbênio etila e uma molécula de metano (5T e 20T).

Para todas as reações estudadas observou-se o surgimento, na estrutura dos estados de transição calculados, de uma única ligação C-H no íon carbênio, com um comprimento maior do que o esperado para uma ligação C-H convencional (em torno de 1,09Å). Este fato aponta para a possibilidade de um processo de eliminação de um próton do íon carbênio, para um dos átomos de oxigênio da estrutura zeolítica, com conseqüente formação do respectivo alqueno. Esta hipótese foi confirmada, através de cálculo IRC, para a reação de desidrogenação de propano, o que sugeriu que a reação de desidrogenação do propano em carbono secundário, consiste das seguintes etapas: a molécula de propano se adsorve fisicamente na superfície da zeólita, o hidrogênio do carbono secundário do propano e o próton oriundo do sítio ácido da zeólita se ligam para formar uma molécula de hidrogênio, e simultaneamente um hidrogênio de uma das metilas do propano é transferido de volta para o sítio ácido da zeólita (regenerando este), formando assim, simultaneamente (de maneira concertada) uma molécula de propeno.

Quanto as energias de ativação calculadas para as reações, concluiu-se que elas são fortemente influenciadas pelo tamanho do aglomerado modelo usado para representar a zeólita, resultado que pode ser entendido com base no caráter iônico dos estados de transição de todas as reações estudadas. Cálculos preliminares, com um aglomerado 96T, indicam uma correção limite de cerca de 14kcal/mol, que aplicadas aos valores de energia de ativação obtidos com aglomerado 5T produz energias de ativação calculadas em razoável acordo com os dados experimentais disponíveis, principalmente para a reação de craqueamento do propano.

*Solange B. Fagan¹ (PQ) (solange.fagan@gmail.com) , Eduardo C. Girão² (IC), Josué Mendes Filho² (PQ), Antônio G. Souza Filho² (PQ)

¹Área de Ciências Naturais e Tecnológicas – Centro Universitário Franciscano – UNIFRA – Santa Maria – RS

²Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará – UFC – Fortaleza – CE

Palavras-Chaves: nanotubos, diclorobenzeno, interação

Analisamos a interação da molécula 1,2–diclorobenzeno (DCB) com nanotubos de carbono metálicos e semicondutores e com diferentes diâmetros. Usando cálculos de primeiros princípios, utilizando o código computacional SIESTA [1], estudamos as propriedades eletrônicas e estruturais do DCB interagindo com nanotubos de carbono de parede simples (SWNT) do tipo (8,0), (5,5) e (6,0). Observamos que o DCB interage fracamente com os nanotubos através de ligações entre os anéis de benzeno do tubo e do DCB [2]. A fraca interação entre um nanotubo (8,0) com a molécula de DCB, por exemplo, pode ser observada na Fig. 1 onde temos a configuração estrutural e o plot de carga total do sistema. Observamos que a intensidade da ligação aumenta se a curvatura do tubo aumenta, ou seja, o diâmetro diminui. Este resultado sugere que a adsorção de DCB em feixes de nanotubos de carbono, contendo tubos semicondutores e metálicos de diferentes curvaturas, deve ocorrer com os nanotubos com diâmetros reduzidos.

[1] ARTACHO, E., SANCHEZ-PORTAL, D., ORDEJÓN, P., Garcia, A., Soler, J. M., Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems, **Physica Status Solidi B-Basic Research** , v. 215, p. 809-817, 1999.

[2] FAGAN, S. B., SOUZA FILHO, A. G., LIMA, J. O. G., et al, 1,2-dichlorobenzene interacting with carbon nanotubes, **Nano Letters**, v. 4, p. 1285-1288, 2004.

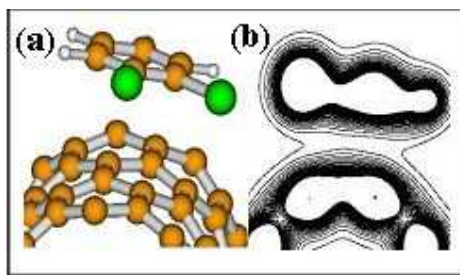


Figura 1: DCB interagindo com um nanotubo de carbono (8,0). Em (a) temos a configuração estrutural e em (b) temos o plot da densidade total de carga.

MULTICHANNEL COUPLING EFFECTS FOR ELECTRONIC EXCITATIONS LEADING TO THE $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$ and $c^3\Pi_u$ states of H_2 Ana Márcia A Taveira^{1(PQ)}, Luis M Brescansin^{1(PQ)}, Andréa M Machado^{2(PQ)}, Mu-T Lee^{2(PQ)}

e-mail: taveira@ifi.unicamp.br

1 Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP, Brazil

2 Departamento de Química, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil

PALAVRAS CHAVES: Electron scattering, multichannel, Cross sections

In this work, we intend to perform such a systematic study using a simple computationally friendly method, the Unitarized Distorted Wave Method (UDWM), initially proposed by Seaton [1], and lately applied by Silva *et al.* to study the electronic excitation of He [2]. Specifically, the UDWM is applied to calculate differential (DCS) and integral cross sections (ICS) for electronic excitations leading to the $b^3\Sigma_u^+$, $a^3\Sigma_g^+$ and $c^3\Pi_u$ excited states of H_2 in the (13-60)-eV energy range. In the UDWM, the reactance matrix elements for a given electronic excitation are calculated using the distorted-wave approximation (DWA) [3], whereas the interchannel couplings are accounted for via unitarization of the S matrix [1]. In this sense, the interchannel coupling is not fully taken into account in our procedure. Therefore, the main goal of the present study is not an attempt to reproduce the experimental cross sections. Instead, we are trying to find out the minimum number and nature of the intermediate channels that should be included in the calculations.

The calculated DCS exhibit the same general qualitative behavior, for all interchannel coupling levels considered herein, except for the 2-state level. It is clearly seen that if only the coupling between triplet states is considered, there is a reasonable convergence between the results obtained at the 10-channel and 12-channel levels of calculations. We have also observed that the convergence of channel coupling improves with increasing incident energies. In addition, the inclusion of singlet excited states in the calculations plays less important role in the interchannel coupling. Indeed, the calculated DCS at the 12-state and 18-state levels are almost identical, except for the $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ excitation at 20 eV.

Even in this case, we have verified that the convergence of the calculated cross sections is already achieved with the inclusion of 18 states.

In summary, our study has shown that, for the three excitations considered herein, the convergence of the calculated results can be reasonably achieved by the inclusion of 10 triplet intermediate states. Moreover, the inclusion of singlet intermediate states has small influence on the calculated cross sections.

The comparison of our computed DCS and ICS at the 18-channel level with the available experimental has shown that the accuracy of the present results is about the same level of other multi-channel calculations.

[1] M. J. Seaton, Proc. Phys. Soc. 77 (1961) 174.

[2] O. S. Silva Jr, F. J. da Paixão, J. Phy. B. 27 (1994) L265.

[3] A. W. Fliflet, V. McKoy, Phys. Rev. A. 21 (1980) 1863.

(CNPq, FAPESP, FAEP)

ACOPLAMENTO ELETRÔNICO ATRAVÉS DAS LIGAÇÕES EM DERIVADOS DO 2,2 PARACICLOFANO: COMPARAÇÕES COM A HIPERPOLARIZABILIDADE.

Mozart Pimentel Montenegro de Barros(PG), Alfredo Arnóbio de Souza da Gama(PQ).

Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química Fundamental, Recife-PE.

PALAVRAS-CHAVES: Transferência de Elétrons, Hiperpolarizabilidade, Acoplamento eletrônico.

Foram calculados os elementos de matriz de acoplamento eletrônico entre sítios doadores e aceitadores de elétrons em compostos derivados do 2,2-paraciclofano. Estes elementos de matriz, também chamados de interação efetiva entre os referidos sítios, de acordo com a teoria das transferências de elétrons são proporcionais à intensidade da transição eletrônica associada à uma banda de transferência de carga.

Os espectros eletrônicos destes compostos foram medidos experimentalmente por Bartholomew, G. P. e Bazan, G. C., no trabalho intitulado *Synthesis, Characterization, and Spectroscopy of 4,7,12,15-[2.2] Paracyclophane Containing Donor and Acceptor Groups: Impact of Substitution Patterns on Through-Space Charge Transfer*, publicado no JACS, em 2002, vol. 124, pág. 5183.

Utilizando a técnica de particionamento de Löwdin para a obtenção dos elementos de matriz de acoplamento eletrônico, obteve-se um ordenamento entre os compostos estudados quanto à sua eficiência para a transferência de elétrons. Estes resultados não puderam ser confrontados com os espectros obtidos no citado trabalho, uma vez que esses foram medidos sem que as concentrações dos compostos fossem determinadas.

As interações diretas, ou através do espaço, entre os sítios doadores e aceitadores de elétrons destes compostos foram obtidas a partir de cálculos de química quântica em nível ab initio, utilizando os conjuntos de funções de base mínimo, 6-31G e 6-31G* e são praticamente nulas, indicando que o acoplamento eletrônico entre os sítios depende muito mais das ligações entre os mesmos do que do overlap direto entre os elétrons destes sítios.

Em outro trabalho, intitulado *Three-Dimensional Nonlinear Optical Chromophores Based on Through-Space Delocalization*, publicado no JACS, em 2002, vol. 124, pág. 13480, os referidos autores determinaram as hiperpolarizabilidades quadráticas destes compostos.

O ordenamento dos compostos de acordo com as hiperpolarizabilidades determinadas no trabalho acima foi similar ao ordenamento dos compostos de acordo com as interações efetivas, calculadas no presente trabalho, o que leva a crer que a eficiência da reação de transferência de elétrons em compostos que apresentam bandas de transferência de carga está associada à intensidade de suas propriedades óticas não-lineares.(CNPq, CAPES)

CÁLCULO DO ELEMENTO DE MATRIZ DE ACOPLAMENTO ELETRÔNICO E PARTIÇÕES DE CARGA EM COMPLEXOS DE LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO.

Antenor Jorge Parnaíba da Silva¹(PG), Mozart Pimentel Montenegro de Barros¹(PG), Wallace Duarte Fragoso²(PQ), Alfredo Arnóbio de Souza da Gama¹(PQ), João Bosco Paraíso da Silva¹(PQ), Mozart Neves Ramos¹(PQ).

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

²Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, João Pessoa-PB.

PALAVRAS-CHAVES: Transferência de Elétrons, Partições de Carga, Funções de Green.

Em 1985, da Gama propôs um método que calcula o elemento de matriz do fator eletrônico ou interação efetiva, através de uma estratégia de dizimação de orbitais que compõem a estrutura molecular, reduzindo a dois níveis representativos, baseada nas soluções das equações de Dyson: $EG_{ij} = \delta_{ij} + \sum_k H_{ik} G_{kj}$. A partir dessas soluções e admitindo algumas aproximações os elementos de matriz de *interação efetiva* pode ser reescrita como: $V_{DA}^{eff} = V_{D1} G_{1N}(E) V_{Nj}$, onde, $G_{1N}(E)$ é elemento de matriz que representa a probabilidade de transição através dos estados localizados 1 e N do espaçador, ou *ponte*, do sistema de transferência de carga do tipo *doador-ponte-receptor*. Uma vez que a *interação efetiva* é diretamente proporcional ao elemento não-diagonal de matriz da função de *Green*, o elemento G_{DA} é diretamente proporcional à probabilidade de transferência de carga do modelo adotado. Assim os elementos de matriz G_{DA} podem ser admitidos como parâmetros de probabilidade de transferência de carga. Para avaliar essa hipótese, comparando o G_{DA} a outras estimativas de transferência de cargas em ligações de hidrogênio, cálculos teóricos foram realizados para uma série de complexos de hidrogênio. As geometrias foram otimizadas e as distâncias intermoleculares de equilíbrio (r_{eq}), as energias de formação das ligações de hidrogênio (E_{HB}) e os parâmetros referentes a magnitudes da transferência de carga – cargas de Mülliken, orbitais de ligação naturais (NBO), tensores polares atômicos generalizados (TPAG), Carga-Fluxo de Carga-Overlap Modificado (CCFOM), Atoms in Molecules (AIM), Charge Eletrostatic Pontential Generalized (CHELPG) e Merk-Singh-Kollman (MSK) – foram calculadas, usando os métodos HF e MP2 com bases 4-31G(d,p) e 6-311G(d,p). Para os complexos menores também foram realizados cálculos HF e MP2 usando a base cc-pVTZ. O programa Gaussian 98 foi utilizado para esses cálculos. O método de compensação de Boys e Bernadi foi utilizado para corrigir o erro de superposição de bases. A estimativa da contribuição eletrônica nas probabilidades de transferência de carga entre os sítios (G_{DA}) foi obtida a partir do método proposto por da Gama. Os resultados dos cálculos teóricos foram organizados em uma matriz de 48 linhas, correspondentes às variações de complexos e o nível de cálculo/funções de base, e 10 colunas com as respostas para r_{eq} , $\Delta q_{Mülliken}$, Δq_{NBO} , Δq_{TPAG} , Δq_{CCFOM} , Δq_{MSK} , Δq_{CHELPG} , Δq_{AIM} , G_{DA} e E_{LH} , e uma Análise de Componentes Principais (PCA) foi realizada. As duas primeiras componentes principais obtidas respondem por 93,56% da variância explicada da matriz de dados, sendo que PC1 responde por 76,66% e PC2 por 16,90% da variância explicada. No gráfico dos escores, ao longo de PC1 encontram-se mais à direita os pontos referentes ao nível de cálculo MP2 e mais à esquerda os pontos referentes ao nível de cálculo HF. Com relação à PC2, observa-se que dois grupamentos são formados: um constituído por complexos onde o carbono é o receptor de elétrons, e outro por complexos onde o nitrogênio é o receptor de elétrons. Dentro de cada grupo também se percebe que os pontos referentes a complexos com maior ponte apresentam maiores valores em PC2. Do gráfico dos pesos observamos a melhor correlação entre o G_{DA} e Δq_{CHELPG} . (CNPq,CAPES)

ESTUDO AB-INITIO E DFT DE COMPLEXOS DE HIDROGÊNIO: (HF)₂, (HCN)₂ E H₂O...HY (Y=F, CN, OH), INCLUINDO EXTRAPOLAÇÃO DO CONJUNTO DE BASE.

^{1,2}Juracy R. Lucena Jr. (PG), ¹Silmar A. do Monte (PQ), ¹Regiane C. M. U. Araújo (PQ) and ^{*1}Elizete Ventura (PQ)

¹Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 58036-300
– João Pessoa – PB,

e-mail: elizete@quimica.ufpb.br

²Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, 58101-001 – Campina Grande – PB

Palavras-Chave: BSSE, complexos de hidrogênio, extrapolação da base

A descrição correta das propriedades eletrônicas e estruturais de complexos de hidrogênio ainda desafia teóricos e experimentais. Do ponto de vista químico-quântico, o complexo de hidrogênio pode ser caracterizado pela distância da ligação de hidrogênio, energia de estabilização e frequência de estiramento da ligação da espécie doadora de prótons. Essas propriedades são altamente dependentes do método e da base utilizados nos cálculos.

A qualidade da aproximação LCAO depende principalmente do conjunto de base utilizado. O uso de bases truncadas nos cálculos de estrutura eletrônica sempre incorre no erro conhecido como erro de superposição do conjunto de base – BSSE. No limite de base infinita, o BSSE deve tender à zero. O BSSE é particularmente sério para complexos de hidrogênio, pois a energia de estabilização desses sistemas é muito pequena, o que requer uma boa precisão nos resultados. Existem vários métodos para corrigir o BSSE. O procedimento proposto por Boys e Bernardi conhecido como método da compensação (CP – *counterpoise*) é usualmente utilizado para calcular o BSSE.

Neste trabalho realizamos um estudo comparativo do efeito da extrapolação para o limite de base infinita no cálculo da correção BSSE, energia de estabilização e deslocamento da frequência de estiramento (devido à complexação) da ligação de hidrogênio dos complexos: HF...HF, HCN...HCN, H₂O...HY com Y= (OH, CN e F). Para tal utilizamos os métodos RHF, DFT (B3LYP e PBE1PBE) e MP2 com as bases cc-pVxZ e aug-cc-pVxZ, onde x é o expoente da base, podendo ser D- (dupla), T- (tripla) e Q- (quadrupla) zeta. O procedimento de extrapolação utilizado é baseado na fórmula $A(X)=A_{\infty}+ X^{-3}$, onde X=2,3,4 para os expoentes das bases x=D,T,Q, respectivamente, e A_{∞} é um parâmetro linear. Trabalhos anteriores [1,2] mostram que a extrapolação considerando apenas os dois mais altos valores para X, isto é considerando apenas as bases TZ e QZ, é bem mais precisa. A energia de estabilização, distância de ligação de hidrogênio e frequência de estiramento são extrapoladas para o limite de base infinita utilizando os cinco diferentes métodos considerados neste trabalho. O objetivo é verificar qual dentre esses métodos fornecem o menor valor para o BSSE no limite de base infinita e melhor reproduz os resultados experimentais. B. Paizs e colaboradores [3] mostraram que a extrapolação dos parâmetros geométricos *intermoleculares* dos complexos (HF)₂, (H₂O)₂ e HF-H₂O, com o método MP2/aug-cc-PVXZ (X=2,3,4 e 5), é satisfatória apenas se forem utilizadas superfícies de energia potencial (SEP) com correção BSSE *a priori*. Contudo, não sabemos se a mesma conclusão vale para os outros métodos, para os sistemas restantes e para as outras propriedades.

Os resultados DFT resultam nos menores valores (extrapolados) para a correção BSSE e numa melhor concordância dos parâmetros geométricos com os resultados experimentais disponíveis. Porém, os dois funcionais se alternam quanto à sua eficiência, para a série de sistemas investigados. De maneira geral o método MP2 resulta nas maiores correções BSSE.

Referências:

[1] E. Ventura, M. Dallos, H. Lischka, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 1702.

[2] M. Dallos, Th. Muller, H. Lischka, R. Shepard, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 746.

[3] B. Paizs, P. Salvador, A. G. Császár, M. Duran e S. Suhai, *J. Comp. Chem.*, **2001**, 22, 196.

(CNPq)

Alexandre A. Leitão^{1*} (PQ), Renata Diniz¹ (PQ), Alexandre B. Rocha² (PQ), Rodrigo B. Capaz³ (PQ).

¹*Departamento de Química – ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Martelos, Campus Universitário, Juiz de Fora, 36036-900, MG.*

²*Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, CT Bloco A, Rio de Janeiro, 21949-900, RJ.*

³*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Caixa Postal 68528, Rio de Janeiro, 21941-972, RJ.*

*e-mail: leitao@quimica.ufjf.br.

Palavras-Chaves: DFT, óxidos mistos, ZrO_2 - TiO_2 .

Titânia (TiO_2) e zircônia (ZrO_2), dentre outras aplicações, são materiais largamente utilizados como catalisadores. Embora as fases dos sólidos puros já tenham sido bem caracterizadas, a estrutura e a composição das fases mistas ainda é matéria de debate. Foi prevista a formação do titanato de zircônio, com estequiometria bem definida, tanto como $ZrTiO_4$ quanto como $Zr_5Ti_7O_{24}$.

O objetivo do presente trabalho é mapear a energia do sistema $Zr_xTi_{1-x}O_2$ em função de x a fim de verificar qual é a composição e a conformação mais estável. Para tanto, várias estruturas relativas a diferentes valores da composição foram otimizadas por meio de cálculos DFT-LDA com condições periódicas de contorno e base de ondas planas. São utilizados pseudopotenciais para representar os elétrons de caroço. Foram construídas células unitárias a partir das conformações rutilo e anatase de TiO_2 e cúbica, tetragonal e monoclinica de ZrO_2 . Foram testadas também conformações feitas a partir da célula Pbcn de α - PbO_2 , substituindo Pb por Ti ou Zr. As estruturas construídas a partir de supercélulas “tipo” α - PbO_2 foram as únicas que mostraram uma entalpia de formação negativa. Além disso, por conta da possibilidade de ocupação dos sítios catiônicos por Zr ou Ti, há um termo que representa a entropia configuracional nos óxidos mistos ZrO_2 - TiO_2 , que não existe nos óxidos puros, que torna a entropia de formação da reação $xZrO_2 + (1-x)TiO_2 \rightarrow Zr_xTi_{1-x}O_2$ sempre positiva. Serão feitas simulações de raios X nas estruturas obtidas a fim de validá-las por comparação com os difratogramas de pó experimentais apresentados na literatura.

(CNPq, FAPEMIG)

Multiconfigurational CAS-SCF Calculations on Spectroscopic Constants of Cobalnitride.

Marcos H. Oliveira (PG), Harley P. Martins Filho (PQ) and Joaquim D. Da Motta Neto (PQ).

Department of Chemistry, P.O. Box 19081, University of Paraná (UFPR), Curitiba, PR 81531-990, Brazil.

Keywords: cobalnitride, multiconfigurational, spectroscopic constants.

Introduction

Chemistry of transition metals, and specially their interaction with main group elements, has received a lot of attention in connection to Astrophysics and Biochemistry [1,2]. Cobalt is a extreme case of lack of data [1] that only recently is being addressed. For cobalt mononitride (CoN), the publication of recent infrared spectra and DFT calculations [3] has prompted a search for the still unknown ground state. Harrison [1] has suggested that it might be the triple bond singlet. This bond likely involves the 4P state of cobalt, since the ground 4F state correlates with repulsive curves [1]. Tanaka and coworkers [4] also have supported the singlet as the ground state using CAS-SCF and MRSDCI calculations, but the reported energy differences are very small.

Computational details

In this work, we have followed approximately the treatment used for NiC by Borin [5]. For cobalt, we have used Wachter's basis set augmented according to Bauschlicher. For nitrogen, we have chosen Dunning and Woon's cc-pVTZ basis set. Therefore, the basis set summed up 95 atomic orbitals. The variational space was restricted to spherical harmonics, so the total number of MOs was 83.

Our complete active space (CAS) included the 3s, 3p, 4s and 3d orbitals of cobalt and the 2s, and 2p orbitals of nitrogen. The CAS-SCF(22,14) spanned a total of 466685 determinants. At each internuclear distance, the guess was obtained from the neighbour distance. At each point, the MCSCF calculation took between 8 and 11 iterations (about three hours) to achieve convergence.

Results

Our CAS-SCF(22,14) wavefunction for the $^1\Sigma^+$ state had leading contribution given by

$$|^1\Sigma^+ \rangle \approx 0.818 | \dots 7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 3\pi^4 1\delta^4 \rangle + \dots$$

The spectroscopic constants were calculated from the potential energy curve using a MathCad code written by one of us (HPMF). For the ground $^1\Sigma^+$ state, $R_e = 1.587 \text{ \AA}$, $\omega_e = 898 \text{ cm}^{-1}$ and $\mu = 2.71 \text{ D}$. These results match well the results of previous MRSDCI calculations with larger basis set and configuration space [4], as well as the experimental data [3].

All calculations have used the GAMESS code [6] running under FreeBSD operational system in personal computers in the Department of Chemistry at UFPR.

Acknowledgements

The authors are indebted to Mr. G.R. Friedermann, Mr. D.J. Gulin and Dr. E.L. de Sá for their help in setting up the proper computational environment for completion of this work.

Bibliography

- [1] James F. Harrison, *Chemical Reviews* 100(2), 679-716 (2000).
- [2] A. J. Merer, *Spectr. of the Diatomic 3d Oxides*, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 40, 407-438 (89).
- [3] L. Andrews, A. Citra, G.V. Chertihin, W.D. Bare, *J. Phys. Chem. A* 102(15), 2561-2571 (98).
- [4] Takayoshi Yamaki, M. Sekiya and Kiyoshi Tanaka, *Chem. Phys. Lett.* 376, 487-492 (03).
- [5] Antonio C. Borin, *Chemical Physics* 274, 99-108 (01).
- [6] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, J. Jansen and M.S. Gordon, GAMESS 03 code.

Uma forma analítica alternativa para a obtenção de uma Superfície de Energia Potencial para o íon H_3^+ usando as q-funções.

Heibbe C. B. de Oliveira^{1,3*} (PG), Cristiano de S. Esteves¹ (PG), Ricardo Gargano² (PQ), Kleber C. Mundim¹ (PQ).
heibbe@unb.br

¹Instituto de Química, UnB, Caixa Postal 04478, Brasília, DF, 70904-970, Brasil.

²Instituto de Física, UnB, Caixa Postal 04455, Brasília, DF, 70904-970, Brasil.

³Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, UEG, Caixa Postal 459, Anápolis, GO, 75001-970, Brasil.

Palavras-Chaves: q-exponenciais, SEP, GSA.

A Superfície Energia Potencial (SEP) é uma função que descreve a energia potencial “eletrônica” para cada uma das configurações geométricas dos núcleos do sistema em questão, desempenhando assim um importante papel no cálculo das propriedades cinéticas e dinâmicas de um sistema reativo. Para descrever a SEP, como uma forma funcional, é usual utilizar uma função flexível e que, em geral, contém um número grande de parâmetros ajustáveis para representar as características nas diversas zonas dessa superfície. No entanto, o uso de funções com muitos parâmetros implica na construção de algoritmos mais complexos para a obtenção das derivadas das funções em questão acarretando um aumento do esforço computacional posterior para se trabalhar com a SEP. Com o intuito de diminuir essa dificuldade, neste trabalho propomos uma forma analítica alternativa para ajuste de uma SEP, baseada na metodologia MBE (do inglês *Many-Body Expansion*) [1], a partir de pontos *ab initio* para sistemas triatômicos e funções q-exponenciais.

A q-exponencial surge naturalmente da mecânica estatística não-extensiva proposta por Tsallis, a qual é uma generalização da função exponencial convencional [2]. Para mostrar a viabilidade e qualidade de nossa proposta, aplicamos esta metodologia no ajuste da SEP da molécula H_3^+ . A escolha deste íon molecular para testar a metodologia proposta foi devida ao fato do mesmo ser bem descrito na literatura, oferecendo uma vasta bibliografia, que vai de dados experimentais recentes aos mais modernos trabalhos em química e física computacionais que servem de referência e como parâmetro no julgamento do resultado do método proposto. Desta forma, escolhemos as 69 energias *ab initio* calculadas por Cencek e colaboradores [3], as quais foram determinadas usando o método de configuração de Interação com correção adiabáticas e relativísticas. Estas energias foram ajustadas para a forma analítica proposta com um desvio quadrático médio total de 0.305220340 micro Hartree, com um erro máximo e mínimo de 0.00164 e 0.00001 Hartree, respectivamente. Esses erros estão dentro do erro químico aceitável que é de aproximadamente 0.0016 Hartree. O sucesso deste ajuste deve-se à flexibilidade das q-funções. Em seguida, fizemos um estudo topológico da SEP obtida, para várias configurações nucleares. É importante ressaltar que esta metodologia permite reduzir o número de parâmetros na construção da SEP sem comprometer a qualidade do ajuste. Este ajuste foi realizado utilizando um procedimento híbrido entre os métodos Generalized Simulated Annealing (GSA) [4] e SIMPLEX [5]. A extensão deste procedimento está sendo implementada para outros sistemas incluindo estados não ligados.

Referências:

- [1] J. N. Murrel, S. Carter, S. C. Farantos, P. Huxley e A. J. C. Varandas. *Molecular Potential Energy Functions*. John Wiley & Sons Ltd, 1984.
- [2] Borges, E. P., *J. Phys. A*, **31** 5281 (1998).
- [3] W. Cencek, J. Rychlewski, R. Jaquet e W. Kutzelniss, *Journal of Chemical Physics*, **108**, 2831 (1998).
- [4] Mundim, K.C., Tsallis, *Int. J. Quantum Chem.*, **58**, 373 (1996).
- [5] Bartels, Richard H. and Gene A. Golub. "The Simplex Method of Linear Programming Using LU Decomposition" *Communications of the ACM* **5** (1969): 266-268.

Wender A. Silva^{1,3*} (PG), Heibbe C. B. de Oliveira^{2,3} (PG), Cristiano de S. Esteves³ (PG), Tertius L. Fonseca⁴ (PQ), Kleber C. Mundim³ (PQ).

wender@unb.br

¹Departamento de Ciências Exatas, UEG, Caixa Postal 199, Formosa, GO, 73807-250, Brasil.

²Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, UEG, Caixa Postal 459, Anápolis, GO, 75001-970, Brasil.

³Instituto de Química, UnB, Caixa Postal 04478, Brasília, DF, 70904-970, Brasil.

⁴Instituto de Física, UFG, Caixa Postal 131, Goiânia, GO, 74001-970, Brasil.

Palavras-Chaves: Chalconas, *ab initio*, polarizabilidades.

Materiais orgânicos que exibem intensas propriedades ópticas não-lineares (ONL) têm emergido como uma importante classe de materiais eletrônicos. Basicamente, tais materiais são caracterizados pela flexibilidade experimental de manipulações químicas visando a obtenção de estruturas conjugadas com as características desejadas para aplicações fotônicas. Recentemente, estudos experimentais e teóricos têm sido direcionados para potencializar a hiperpolarizabilidade quadrática (β) de substâncias orgânicas. Moléculas com altos valores de beta podem gerar respostas não-lineares suficientes para aplicações em tecnologia óptica, sendo utilizados como filmes fotográficos e fotorreceptores de máquinas xerográficas e impressoras a laser, dispositivos semicondutores multicamadas e armazenamento holográfico e óptico. No presente trabalho, foram obtidas e analisadas as propriedades (ONL) de análogos de chalconas (Figura 1) recentemente sintetizadas por condensação aldólica tipo Claisen-Schmidt. Os cálculos dos parâmetros geométricos e das propriedades elétricas estáticas foram realizados no nível Hartree-Fock/6-31G usando o programa GAUSSIAN 03. A otimização das propriedades ópticas dessas moléculas tem sido baseada em diferentes combinações de grupos doadores e aceitadores de elétrons nas posições R e R₁ mostradas na Figura 1. Os resultados numéricos mostram que a incorporação do grupo aceitador NO₂ em R e do grupo doador OCH₃ em R₁ leva a um valor de β_{vec} (projeção da primeira hiperpolarizabilidade ao longo do momento de dipolo) da ordem de 159% do correspondente valor de β_{vec} da para-nitroanilina. De acordo com os resultados obtidos no presente trabalho, os compostos estudados apresentam potencial aplicação para ONL.

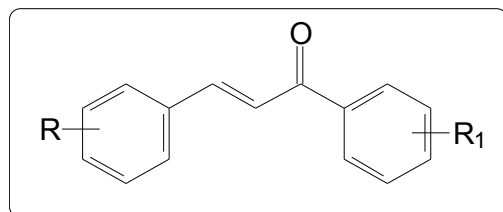


Figura 1. Representação geral das chalconas.

THERMOCHEMISTRY OF DIMETHYLHALONIUM AND DIMETHYLHALONIUM-YLIDES IONS

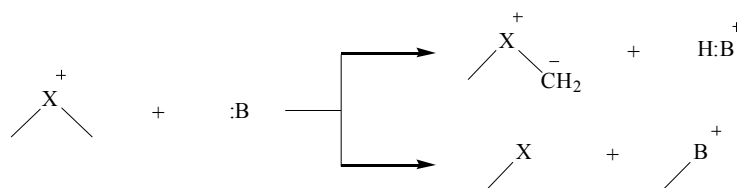
Thiago Judson¹ (IC), Jacques F. Dias² (PQ)*, Claudio J. A. Mota¹ (PQ); jacques@fat.uerj.br

¹ Departamento de Química Orgânica – Pólo de Xistoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. ² Departamento de Química e Ambiental, Faculdade de Tecnologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. jacques@fat.uerj.br

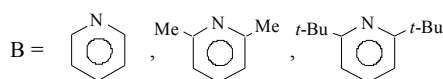
PALAVRAS-CHAVES: dimethylhalonium ions, proton transfer, acidity.

Halonium ions are very popular in organic reaction mechanism. Recently, we reported the conversion of chloromethane to light olefins, such as ethane and propene, over a zeolite catalyst. This might be an alternative process for converting natural gas into light olefins, avoiding production of synthesis gas, as in the traditional MTO (methanol to olefins) process. Although the mechanism of the transformation of methanol in olefins is not completely understood, there are proposals for the intermediacy of an oxonium-ylide on the zeolite surface. In a similar way, there could be involvement of a halonium-ylide on the transformation of halomethanes to olefins. Therefore, the acidity of dimethylhalonium ions was studied by theoretical methods in gas phase reactions with pyridine derivatives, as shown in the scheme below. Structures were optimized at B3LYP/6-31+G (d,p) level, except for the iodine-compounds for which were used the pseudo-potential LANI2dz with the B3LYP approach. The calculated geometry of the dimethylhalonium ions showed a bent structure with the C-X-C angle increasing in the order Cl > Br > I. Thermochemical calculations for the reaction of the dimethylhalonium ions with pyridine, 2,6-dimethyl-pyridine and 2,6-di-tert-butyl-pyridine indicated that proton transfer (formation of dimethylhalonium ylide) is endothermic while methyl transfer (formation of methylhalide) is exothermic. Nevertheless, the values are dependent on the steric hindrance of the base, with pyridine showing the highest endothermicity and exothermicity and 2,6-di-tert-butyl-pyridine the lowest. The acidity of the dimethylhalonium ions follows the order Cl > Br > I, in terms of Lewis acidity (methyl transfer) and Bronsted acidity (proton transfer). This might be understood in terms of the inductive effect of the halogen atom.

Scheme



X = Cl, Br, I



(PRH-ANP, CNPq, FAPERJ)

CÁLCULOS QUÍMICO-QUÂNTICOS SEMI-EMPÍRICOS AM1 E ZINDO/S NO ESTUDO DO MECANISMO DA REAÇÃO ENTRE O DI-ALDEÍDO DA AFLATOXINA B1 E O AMINOÁCIDO LISINA

Luciano A. S. Neto (PQ)¹, Cíntia B. Oliveira (PQ)¹, Priscyla T. M. Sobreira (IC)¹

e-mail: lasneto@ufrpe.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Av. D. Manoel de Medeiros, s/n, Dois Irmãos, 51171-900, Recife, PE, Brazil

PALAVRAS-CHAVE: aflatoxinas, cálculos semi-empíricos, lisina.

As Aflatoxinas são compostos derivados da difuranocumarina e reconhecidos como potentes agentes carcinogênicos, principalmente a aflatoxina B1 (AFB1). São diretamente relacionadas com o desenvolvimento do câncer de fígado em humanos e animais. Vários estudos sobre o mecanismo de ação da aflatoxina B1 identificam a formação de um aduto AFB1-DNA nas células hepáticas, havendo alteração do códon 249 da proteína P53, também chamada de guardião do genoma. Outros sítios de ligação também são relatados e relacionam a preferência pelo códon 249, quando o indivíduo apresenta o vírus da hepatite B [1]. Uma vez danificada, a P53 perde a capacidade de regular a duplicação celular, dando origem aos tecidos de um tumor. Também é relatada a sua relação com proteínas de transferência no meio celular [2]. A ligação AFB1-DNA ocorre principalmente através do nitrogênio 7 da guanina (Figura 1) [3]. Primeiramente, a AFB1 é transformada em epóxido pelo ribossomo nuclear. São formados dois epóxidos, o EXO e o ENDO, diferentes na posição do oxigênio em relação ao plano do restante da cadeia principal. Só o EXO apresenta atividade cancerígena.

A reação da AFB1 com proteínas onde a ligação ocorre através do aminoácido lisina foi investigada e dois mecanismos foram propostos [4]. Nestes, após a formação do epóxido ocorre a hidrólise do mesmo, dando origem ao diol da AFB1. Propõe-se a transformação do diol em di-aldeído. No primeiro mecanismo ocorreria a formação de uma base de Schiff, através do N6 da lisina. Guengerich e colaboradores [5] mostraram ser possível a ocorrência de outro mecanismo onde seria observado um rearranjo proposto por Sabbioni [6].

Realizamos cálculos químico-quânticos semi-empíricos com os métodos AM1 e ZINDO/S do software HYPER 7.01, incluindo efeito de correlação eletrônica através da Interação de Configurações (CI), para as estruturas dos epóxidos EXO e ENDO, AFB1-diol, AFB1-di-aldeído e para os adutos AFB1-di-aldeído-lisina nas estruturas propostas pelos dois mecanismos. A análise das cargas líquidas sobre os átomos, ordens de ligação e principais transições calculadas através do CI e de parâmetros termodinâmicos confirmam o mecanismo descrito por Guengerich e colaboradores. O entendimento dos mecanismos de ação da AFB1 no meio celular é um passo importante no grande quebra-cabeça dos processos que dão origem aos tumores malignos.

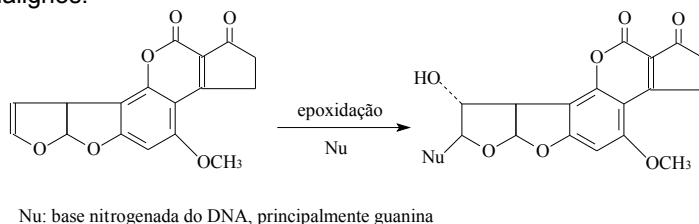


Figura 1: Mecanismo de interação da aflatoxina com as bases que compõem o DNA.

Referências bibliográficas

1. K. Chan, D. P. H. Hsieh, M. L. Lung, *Cancer Letters*, 2003, 199, 1-7.
 2. K. D. Raney, D. J. Meyer, B. Ketterer, T. M. Harris, *Chem. Res. Toxicol.*, 1992, 5, 470-478.
 3. V. M. Raney, T. M. Harris, M. P. Stone, *Chem. Res. Toxicol.*, 1993, 6, 64-68.
 4. R. S. Iyer, B. F. Coles, K. D. Raney, R. Their, F. P. Guengerich, T. M. Harris, *J. Am. Chem. Society*, 1994, 116, 5, 1603-1609.
 5. F. P. Guengerich, K. O. Arneson, K. M. Williams, Z. D., T. M. Harris, *Chem. Res. Toxicol.*, 2002, 15, 780-792.
 6. G. Sabbioni, *Chem. Biol. Interact.*, 1990, 75, 1-15.
- (CNPq)

HIDRÓLISE DE SAIS DE Eu(III) E SUA BANDA LMCT EM ÁGUA: COMPROVAÇÃO EXPERIMENTAL DE UM RESULTADO TEÓRICO

Hélcio J. Batista (PQ), Ricardo L. Longo (PQ), Severino A. Jr (PQ), Mônica F. Belian (PG) e Gilberto F. de Sá (PQ) – e-mail: helcio@ufpe.br

Departamento de Química Fundamental – CCEN – UFPE

PALAVRAS-CHAVE: lantanídeos, transferência de carga, hidrólise.

Classicamente, na literatura referente à espectroscopia de íons terras raras, a banda de absorção LMCT (ligand-to-metal charge transfer) do íon Eu(III) em água, com máximo entre 195-205 nm, tem sido atribuída às próprias moléculas de água coordenadas ao íon, no papel de doadores. Utilizando uma nova metodologia, desenvolvida no nosso grupo de pesquisa [1], envolvendo o hamiltoniano semiempírico INDO/S parametrizado para elementos f , de Zerner e colaboradores [2], as transições LMCT para estruturas modelo do tipo aqua-complexos de Eu(III), em particular $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, são previstas numa região em energia bem acima de 190 nm, no caso cerca de 140 nm. Tal metodologia, que envolve um operador ROHF do tipo SAHF, ou seja, ROHF com média sobre estados de mesma multiplicidade de spin, e técnica SOCI (CI com spin-órbita) baseado numa base de funções adaptadas a spin do tipo Rumer, tem sido testada com sucesso para uma variedade de complexos de Eu(III) com átomos de oxigênio, nitrogênio e halogenetos coordenados. No caso, com ligantes orgânicos saturados ou inorgânicos, em particular éteres-coroa, criptatos, sais de halogenetos, percloratos, etc. Experimentalmente, uma solução de Eu(III) em água é normalmente obtida por dissolução de um sal de Eu(III), cloreto ou perclorato, o qual sofre hidrólise ácida, fato bem estabelecido na literatura. Levando isto em conta, resolveu-se estudar estruturas modelo representativas da hidrólise ácida, ou seja, aqua-complexos com ânions hidroxilas substituindo uma ou mais moléculas de água coordenadas. A espécie com uma hidroxila forneceu os melhores resultados, com máximo em 209 nm. Com o intuito de comprovar experimentalmente estes resultados, os quais sugerem uma nova interpretação para a clássica banda LMCT do íon Eu(III) em água, estão sendo realizados no Departamento de Química Fundamental, em cooperação com o Grupo de Pesquisa Experimental em Terras Raras, espectros de absorção de alguns sais de Eu(III) em condições de pH variadas e controladas. Resultados preliminares, ora publicados, demonstram que a intensidade da banda LMCT presente no espectro de absorção é bastante sensível ao pH, o que só aconteceria se a espécie doadora na transição LMCT, coordenada ao íon, fosse uma hidroxila. Tal argumento fica evidente quando se analisa o equilíbrio de hidrólise ácida $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+$, onde ambas espécies possuem diversas moléculas de água coordenadas, o que não deve, em princípio variar a intensidade da banda LMCT devida à molécula de água.

[1] H. J. Batista e R. L. Longo, a ser publicado.

[2] M. Kotzian, N. Rösch, e M. C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* 81 (1992) 201.

(suporte: CNPq, MCT, FACEPE, PADCT, Pronex, RENAMI)

Soluções Aquosas de Frutose: Estrutura e Dinâmica

Milton T. Sonoda^{1*} (PQ) Munir S. Skaf¹ (PQ)

¹Departamento Físico-Química, IQ, UNICAMP (msonoda@iqm.unicamp.br)

Dinâmica Molecular, Aglomerados de Sacarídeos, Difusão

As propriedades físico-químicas de soluções de carboidratos são de considerável interesse tanto por aspectos de pesquisa básica como por suas aplicações. Carboidratos representam uma classe muito importante de compostos em sistemas biológicos e estão envolvidos em muitos processos que sustentam a vida. Neste trabalho são apresentados resultados de estudos de soluções aquosas de frutose por simulação de dinâmica molecular. São apresentadas propriedades estruturais básicas pelo estudo funções de distribuição de pares e de estatística de Ligações de Hidrogênio (LH), e propriedades dinâmicas pelo cômputo da função de correlação temporal de reorientação molecular e da probabilidade de sobrevivência de ligação de hidrogênio entre moléculas das diferentes espécies do sistema.

Figura 1: As frutoses são representadas por superfícies douradas e a água pelas moléculas azuis. Figura A: 1 mol/L. Figura B: 4 mol/L.

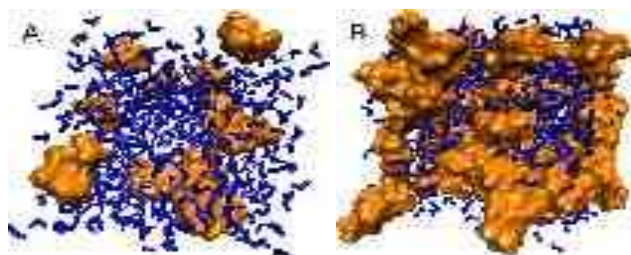
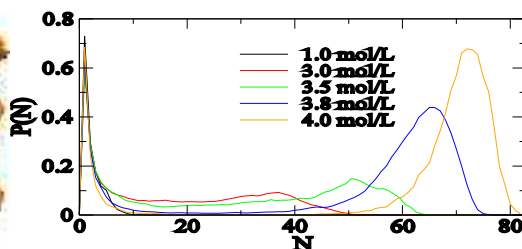
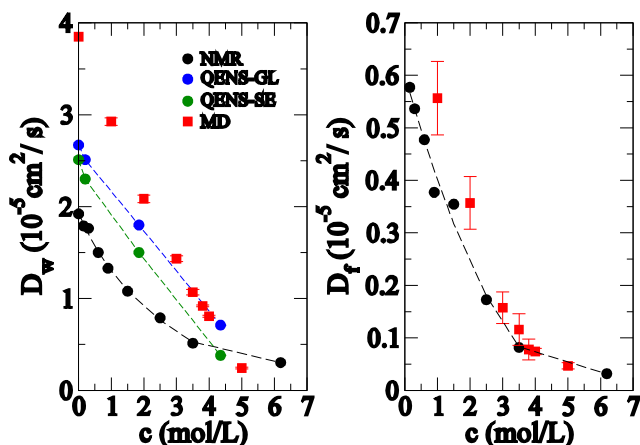


Figura 2: Probabilidade $P(N)$ de que uma frutose aleatoriamente sorteada do sistema pertença a um aglomerado de tamanho N .



Este estudo mostra que este sistema apresenta propriedades estruturais muito interessantes em função da concentração, sendo o ponto mais interessante a formação de aglomerados de frutose conectados por LH (figura 1). Nos sistemas mais diluídos as frutoses permanecem essencialmente isoladas umas das outras, interagindo apenas com moléculas de água (figura 1A), enquanto que nos sistemas mais concentrados um grande aglomerado de frutose ocorre no sistema, e as moléculas de água ficam agrupadas em cavidades no interior destes aglomerados (figura 1B). Um estudo da estrutura média destes aglomerados de frutose mostra a formação de um grande aglomerado de frutose nos sistemas de maior concentração (figura 2), interconectando a maioria das frutoses presentes no sistema. Este estudo mostra ainda uma diminuição abrupta na frequência de aglomerados de tamanho intermediário quando a concentração aumenta de 3.5 para 3.8 mol/L, indicando uma possível transição percolativa nesta faixa de concentração (figura 2). Nesta situação o aglomerado se estende por todo o volume da amostra.

Figura 3: Coeficiente de difusão das moléculas de água (painel esquerdo) e de frutose (painel direito) em função da concentração.



magnética nuclear¹ (RMN) e espalhamento quase-elástico de nêutrons² (QENS) disponíveis na literatura, sobre tudo na faixa próxima à concentração de transição percolativa (figura 3). Esta concordância é surpreendente, pois a dinâmica translacional das moléculas que compõem o sistema tornam-se dependentes da estrutura média e da relaxação estrutural dos aglomerados, onde estão envolvidos movimentos correlacionados de várias moléculas do soluto.

Referências: 1- T. Mahawanich e S. J. Schmidt, *Food Chemistry*, **84** (2004) 169, 2- M. Feeney, C. Brown, A. Tsai, D. Neumann e P. G. Debenedetti, *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 7799

Soluções Aquosas de Frutose: Relaxação Dielétrica

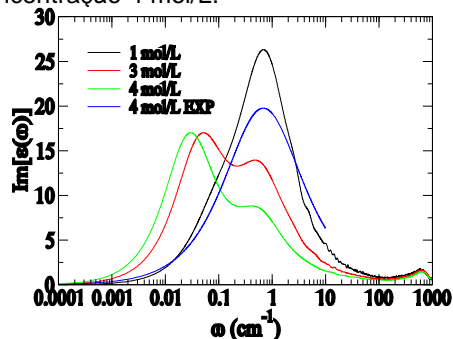
Milton T. Sonoda^{1*} (PQ) Munir S. Skaf¹ (PQ)

¹Departamento Físico-Química, IQ, UNICAMP (msonoda@iqm.unicamp.br)

Palavras-Chaves: Dinâmica Molecular, Aglomerados de Sacarídeos, Relaxação Dielétrica

O principal interesse no fenômeno dielétrico é o estudo da dinâmica de rotações moleculares. Em um trabalho anterior, focando propriedades estruturais e dinâmicas de soluções aquosas de frutose foi encontrada a formação de aglomerados de frutose, e de cavidades no interior destes aglomerados onde as moléculas de água ficam confinadas. Observa-se também uma possível transição percolativa neste sistema entre 3.5 e 4 mol/L. Neste trabalho foram estudadas as propriedades dielétricas destas soluções. Foram computadas as funções de correlação temporal (FCT) do momento de dipolo coletivo $\mathbf{M}(t)$ e do momento de dipolo coletivo dependente do vetor de onda $\mathbf{M}(\mathbf{k}, t)$, e a permissividade dielétrica $\epsilon(\omega)$ e a permissividade dielétrica dependente do vetor de onda $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$, relacionadas a essas FCT. São obtidas também as contribuições de auto-correlação das espécies e a contribuição cruzada entre as espécies para essas FCT e espectros, além da contribuição longitudinal e transversal nas propriedades dependentes de \mathbf{k} . A permissividade estática $\epsilon(0)$ comparada bem com medidas experimentais recentes¹ sobre estes sistemas (tabela 1). O estudo da componente transversal de $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ mostra que os sistemas simulados são suficientemente grandes para se computar suas propriedades dielétricas. Através de ajustes de $\mathbf{M}(t)$ por uma biexponencial, dois tempos característicos para a relaxação puderam ser identificados (tabela 1): um tempo rápido, independente da concentração e aproximadamente igual ao tempo de relaxação do modelo de água adotado, 7.6 ps, e um tempo lento e fortemente dependente da concentração. Este tempo lento decorre da dinâmica das moléculas de água que solvatam a frutose, bem como da relaxação da estrutura do aglomerado, e conseqüentemente das cavidades onde estão localizadas as méculas de água. A presença do tempo de relaxação rápido no sistema mais concentrado, a cima da concentração de transição percolativa, é um reflexo da água no interior destas cavidades. Tabela 1: Permissividade estática $\epsilon(0)$ experimental (EXP, ref. 1) e teórica (MD), e os parâmetros do ajuste biexponencial de $\mathbf{M}(t)$ em função da concentração de frutose. O aumento da concentração leva ao aparecimento de um pico de baixa frequência em torno de 0.053 cm^{-1} no gráfico da absorção dielétrica, acompanhando a diminuição do pico de alta frequência devido a difusão rotacional da água (figura 1). A decomposição deste espectro mostra que o pico de baixa frequência possui contribuição de todos os termos, inclusive do termo de auto-correlação da água. Esta observação está de acordo com outros resultados obtidos por DM. No entanto, os espectros experimentais de relaxação dielétrica destes sistemas são unimodais¹. Duas hipóteses são levantadas: ou as simulações superestimam as interações frutose-frutose ou a relaxação dielétrica experimental disponível não foi capaz de capturar a componente dos sacarídeos.

Figura 1: Absorção dielétrica em função da frequência para as três concentrações estudadas, e a absorção dielétrica experimental para a concentração 4 mol/L.



Concentração (mol/L)	$\epsilon(0)^{\text{EXP}}$	$\epsilon(0)^{\text{MD}}$	A_1	t_1 (ps)	A_2	t_2 (ps)
1.0	74.4	64.4	0.7 8	7.2	0.1 8	58.4
3.0	66.2	57.7	0.4 4	9.8	0.5 0	140.2
4.0	62.4	50.9	0.2 8	8.8	0.6 7	183.3

Referências: 1- K. Fuchs e U. Kaatze, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 7137, 2- P. Höchtl, S. Boresch e O. Steinhauser, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 9810

Mario Barbatti¹ (PQ)*, Hans Lischka¹ (PQ)

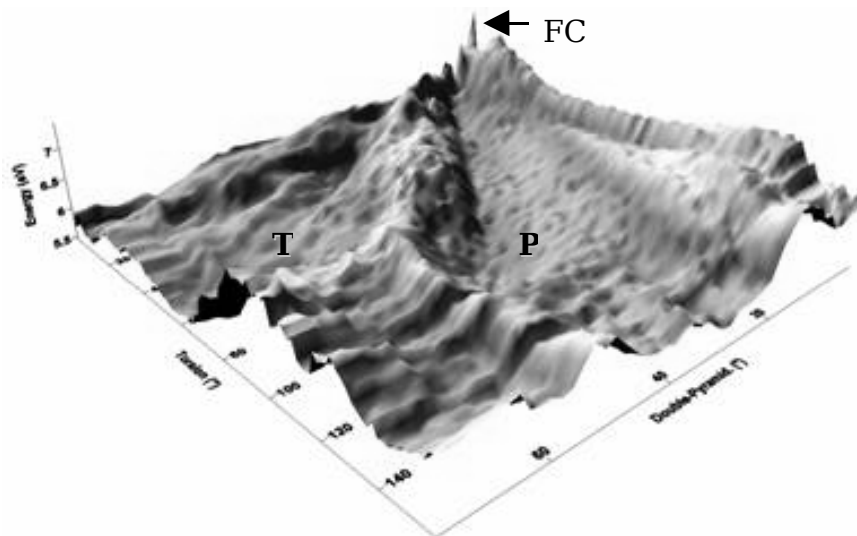
¹Institute for Theoretical Chemistry, University of Vienna, Währingerstrasse 17, 1090 Vienna, Austria. (mario.barbatti@univie.ac.at)

Photodynamics, nonadiabatic coupling vectors, conical intersection.

The dynamics of photoexcited molecular system has important implications for a large variety of biological phenomena, such as the control of acidity of cells, the detection of light, and the photo-stability of the DNA. For each one of these cases, the primary processes occur within an astonishing time scale of femtosecond and involve molecular structures for which the Born-Oppenheimer approximation breaks down.

We have investigated a series of molecular systems by employing classical and semi-quantum "on-the-fly" molecular dynamics methods. We have chosen ethylene and their substitutes according to their adequacy to answer specific questions concerning the effects of polarity and symmetry in an optically active π -bond. Protonated Schiff bases and adenine have been chosen aiming more realistic applications. Several methods, MRCI, TD-DFT, RI-CC2, CASSCF, and AM1 have been employed in these investigations. In particular, the availability of analytical gradients and nonadiabatic coupling vectors at MRCI level has lead to the important achievement of performing surface hopping nonadiabatic dynamics with this highly reliable and precise method.

The complexity of all these systems, shown by the several and - in some cases - surprising pathways to reach the crossing seam region, has indicated that the adoption of dynamics methods are of crucial importance to reveal a set of phenomena that conventional static calculations are not able to predict.



As an illustration of this complexity, we can mention the dynamics of the silaethylene (CSiH_4), which is a simple model for polar active π -bond. The figure shows its S_1 potential energy surface in the torsional and double-pyramidalization coordinates averaged over 100 trajectories during the first 20 fs. After the vertical photoexcitation into the S_1 state (FC region), a simple torsion (T) around the CSi axis is able to drive the system to a conical intersection, by which silaethylene can return to the ground state. However, the simulations reveal that only roughly one third of the trajectories follow this path, while the majority of them undergoes a very strong CSi stretching and reaches the crossing seam at double-pyramidalized structures (P). The torsional process occurs within 100 fs, while the double-pyramidalization occurs within 100 fs, producing a bi-modal pattern of decay.

More details about the dynamics of these systems, including references and movies showing typical trajectories, are available at <http://homepage.univie.ac.at/mario.barbatti>.

(CNPq, FWF)

Sergio R. de Lazaro¹(PG)*, Júlio R. Sambrano²(PQ), José A. Varela³(PQ), Elson Longo³(PQ)

1-Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – DQ – Ufscar – São Carlos – Brasil

2-Laboratório de Simulação Molecular – DM – UNESP – Bauru – Brasil

3- Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – IQ – UNESP – Araraquara - Brasil

*e-mail: sergio@liec.ufscar.br

PALAVRAS-CHAVES: PbTiO₃, SrTiO₃, DFT.

Soluções sólidas como Pb_{1-x}Sr_xTiO₃ (PST) fazem parte de uma estrutura denominada perovskita, a qual se caracteriza pela fórmula geral ABO₃ em que os cátions A e B somam obrigatoriamente valência igual a seis. Nesse caso particular, a estrutura da célula unitária pode ser descrita com átomo de Ti ocupando o centro de um octaedro regular formado por seis átomos de oxigênios e os átomos de Pb e Sr ocupam os vértices da célula unitária. Esse material possui uma singularidade em relação ao material ferroelétrico PbTiO₃ (PT), sua simetria espacial é denominada de pseudocúbica, enquanto que o grupo espacial para o composto PT é denominado tetragonal. O processo de dopagem desse do PT ocasiona uma melhora nas propriedades ferroelétricas em comparação com as propriedades do composto puro. Como forma de investigar tal mudança, decidiu-se modelar esse sistema utilizando a Teoria do Funcional da Densidade aplicada a modelos periódicos estudando sua estrutura eletrônica.

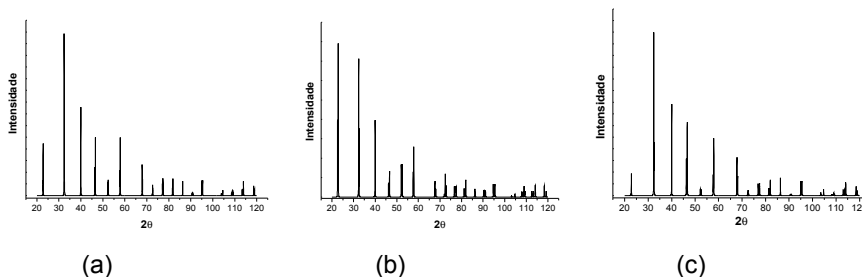
Descreve-se o *bulk* do composto PST para $x = 0,25; 0,50$ e $0,75$ descritos por uma supercélula $2 \times 2 \times 1$, em que se substituem átomos de Pb por átomos de Sr de acordo com a estequiometria de interesse para o PST. Descrevem-se os átomos de Pb, Sr, Ti e O com os conjuntos de funções de base [DB]-31G, [HAYWSC]-313G, 86411-d(41)G e 6-31G*, respectivamente. Otimizaram-se os parâmetros de rede e coordenadas internas, utilizando-se algoritmo desenvolvido por Nelder-Mead em conjunto com o programa CRYSTAL98.

A Tabela ilustra os valores para os parâmetros de rede, coordenadas internas e partição c/a para os sistemas estudados.

Tabela : Valores dos parâmetros de rede (Å), coordenadas internas e partição c/a para os sistemas estudados, $x=0,25; 0,50; 0,75$.

	0.25	0.50	0.75
a = b	3.896	3.891	3.892
c	3.912	3.933	3.922
Ti	0.5; 0.5; 0,509	0.5; 0.5; 0,509	0.5; 0.5; 0,508
O_{eq}	0.5; 0.5; 0,040	0.5; 0.5; 0,037	0.5; 0.5; 0,029
O_{axial}	0.5; 0; 0,540	0.5; 0; 0,540	0.5; 0; 0,529
c/a	1.004	1.011	1.007

Na Figura abaixo se encontram os difratogramas teóricos para o PST: (a) $x = 0,25$; (b) $x = 0,50$ e (c) $x = 0,75$.



Agradecimentos: FAPESP, CNPq, CAPES, UNESP.

DIFUSÃO DE AGLOMERADOS DE PRATA EM ZEÓLITAS: PARAMETRIZAÇÃO DE UM CAMPO DE FORÇA

Guilherme P. da Silva (IC), João O. M. A. Lins (PQ), Marco A. C. Nascimento (PQ). parreiradj@yahoo.com.-br

Instituto de Química da UFRJ – CT, bloco A, sala 412 – Ilha do Fundão – CEP 21949-900 Rio de Janeiro, RJ.

Palavras-Chaves: *prata, campos de força, parametrização.*

Nos últimos vinte e cinco anos, tem crescido o interesse pelo comportamento de espécies de prata, assim como seus íons, aprisionados em zeólitas, em particular devido às reações de craqueamento de hidrocarbonetos que podem ocorrer em seu interior.

Sabe-se, por exemplo, que cátions prata no interior de zeólitas são reduzidos à prata metálica com hidrogênio. No entanto, alguns autores sugerem que o metal formado interaja com outros átomos do metal ao se difundirem pelos canais da zeólita, originando aglomerados de prata em diferentes pontos da zeólita, que subsequentemente seriam imobilizados nos centros precursores do cátion prata. A justificativa seria a estabilização oferecida pela estrutura da zeólita.

Por serem as zeólitas materiais nanoestruturados, o estudo teórico do processo de difusão dos aglomerados de prata se faz, normalmente, com o emprego de simulação por dinâmica molecular utilizando campos de força empíricos. No entanto, não existem campos de força disponíveis para a simulação dessas espécies no interior de zeólitas, ainda que, recentemente, alguns autores tenham publicado resultados propondo estruturas para diversos aglomerados de prata em função do número de átomos presentes.

Este trabalho aborda a obtenção dos parâmetros de um campo de força de valência, inicialmente para aglomerados neutros de prata com até cinco átomos. A metodologia empregada foi a do método da funcional da densidade (DFT), utilizando os funcionais B3LYP e X3LYP e as funções de base TZP (completa) e LACV3P (ECP/6-311G), ambas acrescidas de uma função difusa. Foram obtidas as energias e geometrias das estruturas mais estáveis e de outras estruturas intermediárias e distorcidas dos aglomerados estudados, utilizadas posteriormente num programa de otimização multivariável para a obtenção dos parâmetros do campo de força. A etapa final será a validação desses parâmetros para estruturas maiores, que não compõem o conjunto de amostragem original.

Os resultados obtidos mostram o melhor desempenho quando da utilização do funcional X3LYP, não somente na contabilização da energia de van der Waals, mas também na descrição de estruturas estáveis, em particular numa estrutura de simetria D_{2d} do Ag_4 , até então só descrita com a utilização de métodos MCSCF.

Molécula	Parâmetro	B3LYP/LACV3P	B3LYP/TZP	X3LYP/LACV3P	X3LYP/TZP
Ag ₂	r (Å)	2,636	2,681	2,620	2,679
Ag ₃	r (Å)	2,880	2,920	2,879	2,950
	θ (graus)	54,5	54,5	54,5	54,4

Ana Elizabete de A. Machado (PQ), Benício B. Neto (PQ), Alfredo A. de S. da Gama (PQ)

aeam@ufpe.br

Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, 50970-901, Recife, Brasil

PALAVRAS-CHAVE: quimiometria, primeira hiperpolarizabilidade, derivados poliênicos D/R

A pesquisa de novos materiais com coeficientes ópticos não lineares otimizados é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos para uso em opto-eletrônica e fotônica. A otimização da primeira hiperpolarizabilidade (β) de moléculas orgânicas doador(D)-receptor(R) pode ser realizada através do ajuste de parâmetros estruturais e eletrônicos. Neste trabalho, investigamos séries de derivados poliênicos (Fig.1) sintetizados e caracterizados na literatura[Chem. Phys. Letters, 243, 526(1995), Chem. Phys. 181, 281(1994)]. O gap de energia Homo-Lumo (ΔE), a força de pares D/R, o momento de dipolo no estado fundamental (μ), o potencial de ionização (PI) e o número de elétrons (N) foram os parâmetros selecionados nesse trabalho. A magnitude de β no modelo de dois níveis apresenta dependência com os parâmetros ΔE e μ em concordância com a teoria de perturbação. Ademais, a literatura relata que a polarizabilidade de moléculas conjugadas é influenciada pela força de pares D/R, pelo número de elétrons (N) e potencial de ionização. Esses parâmetros foram obtidos através do hamiltoniano AM1(Austin I) como implementado no programa MOPAC2000.

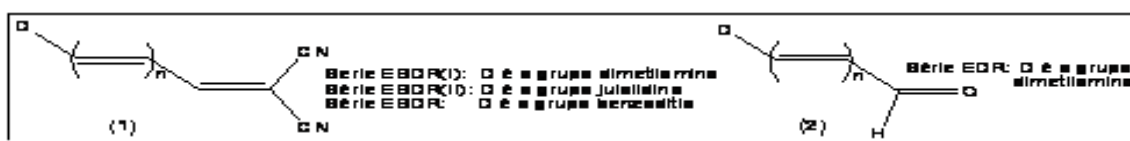


Figura 1. Estruturas das séries investigadas, onde n é o número de ligações duplas na cadeia.

Um modelo PLS (partial least squares regression) foi proposto para a predição da hiperpolarizabilidade β e seleção de moléculas orgânicas D/R com pontes poliênicas apresentando as maiores respostas não lineares. A correlação foi satisfatória (Fig. 2), e permitiu a previsão da magnitude da hiperpolarizabilidade β estática para os sistemas mais estendidos (5, 6, 7, 8 e 9 ligações duplas) em concordância com os valores experimentais relatados na literatura (tabela 1). Somente para os sistemas apresentando uma e duas ligações duplas, a previsão não foi satisfatória. Todavia, são de interesse como materiais ópticos não lineares os sistemas contendo as maiores unidades poliênicas. Na tabela 1, os números indicados em parênteses representam o número de ligações duplas na unidade poliênica.

MOLECULAS	β exp	PC_03
EDR(1)	35	-145.908
EDR(4)	150	84.060
EDR(6)	275	259.640
EDR(8)	490	442.533
EBDR(I-1)	35	122.299
EBDR(I-2)	73	189.740
EBDR(I-5)	331	448.378
EBDR(I-7)	601	621.162
EBDR(I-9)	830	811.002
EBDR(II-1)	35	107.874
EBDR(II-2)	97	178.739
EBDR(II-5)	444	444.753
EBDR(II-7)	779	627.865
EBDR(II-9)	835	814.178
EBDR(1)	0	10.655
EBDR(4)	90	53.367
EBDR(8)	390	419.664

Tabela 1. Resultados de β .

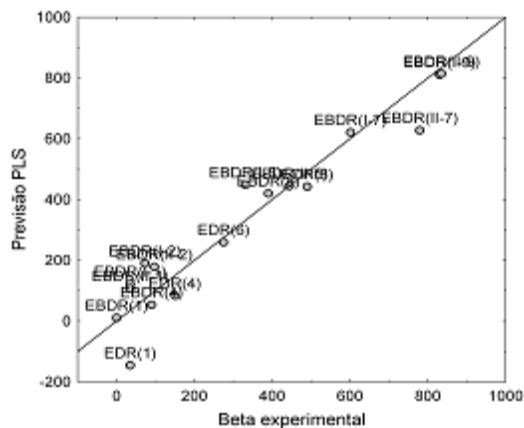


Figura 2. Predição PLS de hiperpolarizabilidade β . Esta metodologia não demanda um grande suporte computacional, e proporciona a modelagem e seleção de moléculas candidatas como material óptico não linear, anteriormente à síntese e medição dos coeficientes não lineares.

Ramon Araújo Brennand (IC), Ana Elizabete de A. Machado (PQ)
aeam@ufpe.br

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

Key words: π -conjugated-polymer, first hyperpolarizability, AM1/TDHF semiempirical methodology

The polydiethynylsilane is a π -conjugated polymer that presents a very large magnitude of the second hyperpolarizability (γ). In order to test the possibility your performance as material nonlinear of second order, some substituted oligomers were designed. The functionalization of these oligomers with groups donor (D) and acceptor (A) resulted in elevated magnitudes of the first hyperpolarizability (β).

The strong dicyanoethenyl was used as acceptor, while as donor were utilized the groups C_2H_5 , OC_2H_5 , C_3H_8 , OC_3H_8 , C_4H_9 e OC_4H_9 . The groups D and A were linked at each end of the chain of the oligomer. The β hyperpolarizability, static and dynamic, were calculated using the AM1/TDHF (Austin / Time Dependent Hartree Fock) methodology as enabled in Mopac2000 software. The oligomers designed present three rings, four-membered backbone, and containing Si in each ring.

The systems that present the largest values, have as donors the groups OC_3H_8 , C_4H_9 e OC_4H_9 , and theirs magnitudes are superior to $700 \cdot 10^{-30}$ esu at 1060 nm. These results are in contrast with the observed for the nonsubstituted oligomers that have a not significant value of this response nonlinear. The presence of the oxygen heteroatom contributes for the optimization of the first hyperpolarizability, as observed in all systems that containing this heteroatom. In addition, can be observed that the increase of the chain of the group D also increase the magnitude of these nonlinear optical coefficient.

The results of AM1/TDHF of β hyperpolarizability for the substituted conjugated oligomers containing Si are large and demonstrated that these materials can be used as nonlinear media of second order.

[CNPQ,FACEPE]

Luiz Roberto Marim¹ (PG), Leonardo Tsuyoshi Ueno² (PQ), Maurício R. Lemes¹ (PQ), Francisco Bolívar Correto Machado² (PQ) e Arnaldo Dal Pino Jr.¹ (PQ)
marim@ita.br

1 - Departamento de Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica

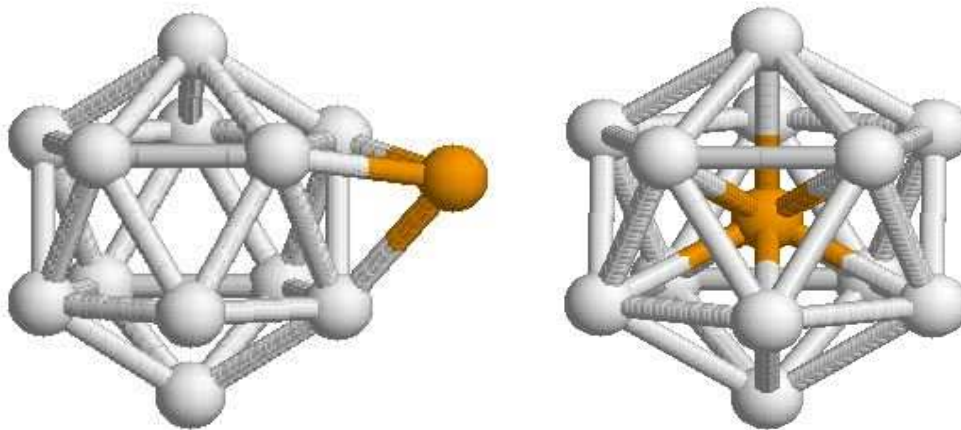
2 – Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica

PALAVRAS-CHAVES: *silício, germânio, hetero-estruturas*

A tecnologia de comunicação sem fio com alta performance na transferência de dados e baixo consumo de energia vem se desenvolvendo nos últimos anos. Ligas de Silício e Germânio têm sido amplamente utilizadas na produção de transistores bipolares com aplicação em radares, GPS's, etc. Com a miniaturização desses dispositivos, os aglomerados de **GeSi** passam a ter muita importância e o primeiro passo para a compreensão das suas propriedades ópticas, eletrônicas e mecânicas é o estudo da sua geometria. Curiosamente os aglomerados de Si₁₅ e Ge₁₅ têm geometrias diferentes. Passa a ser importante a investigação da geometria do estado fundamental de aglomerados binários de GeSi em função da composição de cada um desses elementos na sua formação. Partimos de um aglomerado puro de **Si** e substituímos os elementos até atingir o aglomerado puro de **Ge**. Investigamos a geometria do estado fundamental dos aglomerados **Ge_xSi_y** ($x+y=15$) para compreender sua transição geométrica.

A busca pela geometria do estado fundamental do Si₁₃ vem ocupando posição especial entre os pesquisadores na atualidade, pois ela é 10³ mais estável, em reações químicas, que seus vizinhos mais próximos ($n=11,12,14,15$). Curiosamente o Ge₁₃ apresenta geometria muito parecida ao Si₁₃. Duas estruturas, uma prolata e outra quase esférica, encontram-se entre as candidatas à estrutura de mínimo global desse elementos, com energias praticamente degeneradas.

Abaixo são apresentadas essas geometrias, onde um átomo de Silício é substituído por um de Germânio nas duas estruturas. Nossos cálculos mostram que a geometria prolata possui energia de ligação maior que a forma quase esférica.



Este trabalho tem o apoio financeiro da FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo).

Lucas R. Salviano¹(PG), Alessandra F. A. Vilela¹(PQ), Patrícia R. P. Barreto^{1,2}(PQ),
Ricardo Gargano¹ (PQ) e Joaquim José Soares Neto¹ (PQ)
lucas@fis.unb.br

¹Instituto de Física, Universidade Brasília, CP04455,
Brasília, DF, CEP 70919-970, Brazil

²Laboratório Associado de Plasma – LAP,
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE/MCT, CP515,
São José dos Campos, SP, CEP 12247-970, Brazil

PALAVRAS-CHAVES: representações da variável discreta, energias vibracionais, constantes espectroscópicas

Neste trabalho, apresentamos um estudo comparativo do cálculo de constantes espectroscópicas dos sistemas moleculares diatômicos H₂, Li₂, LiH, NaH e LiNa utilizando dois diferentes procedimentos. No primeiro, combinamos a expressão espectroscópica determinada empiricamente¹, eq. (1), e as energias vibracionais, obtidas teoricamente, via solução da equação de Schrödinger nuclear:

$$E(v, J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots + \left[B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots \right] J(J+1) + \dots \quad (1)$$

onde B_e é dado por $B_e = h/8\pi^2 m r_e^2 c$, v é o número quântico vibracional e J o número quântico rotacional.

Na resolução da equação de Schrödinger nuclear foi utilizado o método da Representação da Variável Discreta (DVR - *Discrete Variable Representation*)², o qual consiste em, a partir de funções de base conhecidas, obter funções de base otimizadas para uma dada curva de energia potencial.

O segundo procedimento utilizado foi desenvolvido por Dunham³, a partir da teoria de perturbação, no qual o potencial diatômico é desenvolvido em termos da expansão de Taylor em torno da distância de equilíbrio:

$$V(R) = V(R_e) + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 V}{dR^2} \right)_{R_e} (R - R_{eq})^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 V}{dR^3} \right)_{R_e} (R - R_{eq})^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{d^4 V}{dR^4} \right)_{R_e} (R - R_{eq})^4 + \dots \quad (2)$$

assim as constantes espectroscópicas são escritas em termos das derivadas do potencial.

As curvas de energia potencial dos sistemas estudados foram ajustadas a partir da solução da equação de Schrödinger eletrônica, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer, considerando várias configurações nucleares que vão desde a região de forte interação até a de fraca interação. Tal equação foi resolvida utilizando o código computacional Gaussian98⁴ para diferentes níveis de cálculos. Os ajustes foram realizados utilizando formas analíticas do tipo Rydberg Generalizada e polinômios em coordenadas *Bond Order*.

Os dois métodos utilizados no cálculo das constantes espectroscópicas permitem, de uma maneira simples, checar a qualidade dos ajustes das curvas de energia potencial e, conseqüentemente, as energias eletrônicas determinadas para os sistemas diatômicos estudados.

Este trabalho torna-se muito importante pois, a partir dos dados obtidos para os diátomos LiH, NaH e LiNa, podemos determinar as frequências, energias e estruturas do reagente e do produto e definir o melhor nível de cálculo para obter a estrutura de transição da reação $\text{Na} + \text{LiH} \rightarrow \text{LiNa} + \text{H}$ para, em seguida, usar estas informações na determinação de sua taxa de reação.

1. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, second edition, 1950.

2. Soares Neto, J. J. e Costa, L. S., *Brazilian Journal of Physics*, 28, 1(1998)

3. J. L. Dunham, *Phys. Rev.*, 41,721 (1932).

4. M.J.Frisch, et. al. *Gaussian 98, revision A.9*. Technical report, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

On the Stability and the Electronic Confinement of Free-standing InP Nanowires

Tomé Schmidt¹(PQ), Roberto Miwa¹(PQ), Pedro Venezuela²(PQ) and Adalberto Fazzio³(PQ)
 (*vene@if.uff.br)

¹Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Brazil; ²Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Brazil and ³Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Brazil

Keywords: Semiconducting nanowires, Density Functional Theory

We present a systematic study, based on density functional theory calculations of hydrogen passivated InP nanowires. We compute the cohesive energy and the energy gap enhancement as a function of the nanowire diameter. We show that, for very thin wires ($d = 1.32$ nm, d is the nanowire diameter) the cohesive energy diminishes only by 2 % compared with the bulk value. It demonstrates the stability of this kind of nanostructure. Also, for nanowires with diameters equal to 1.80 nm and 2.13 nm, the energy gap enhancement is proportional to $1/d^2$. This result is in agreement with model calculations[1] and experimental data for thicker wires[2,3]. However, for the thinnest wire calculated here ($d = 1.32$ nm) the proportionality is no longer valid, since in this case, confinement effects are dominant.

As far as the electronic properties are concerned, we show that, for $d > 1.80$ nm, the top of the valence band level, as well as the bottom of the conduction band one are mainly localized in the central region of the wires. Surface contributions for these levels are significant only for the thinnest nanowire, as shown in the figure below.

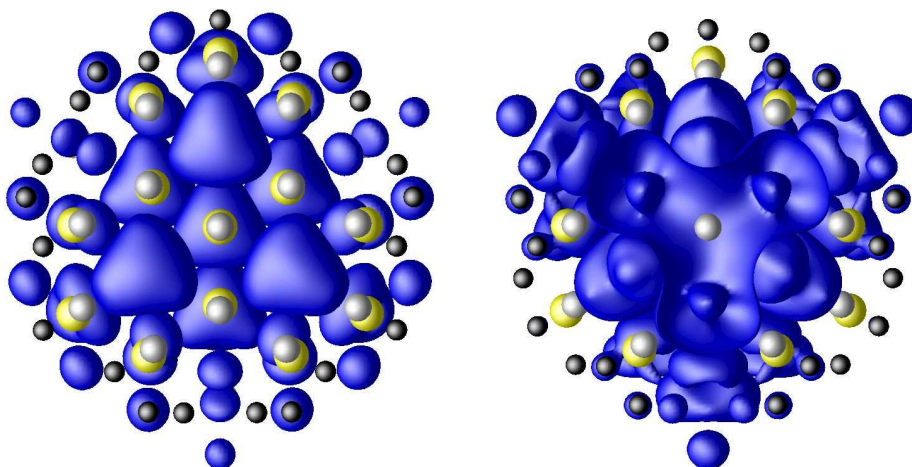


Figure: Highest occupied molecular orbital (HOMO) on the right side and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) on the left side, for the nanowires with 1.32 nm diameter.

[1] The increase of the energy band gap proportional to $1/d^2$ was obtained by a simple finite-depth square-well model for cylindrical wires: Karuna K. Nanda, F. Einar Kruis and Heinz Fissan, *Nano Letters* **1**, 605 (2001).

[2] Heng Yu, Jingbo Li, Richard A. Loomis, Lin-Wang Wang, and William E. Buhro, *Nature Materials* **2**, 517 (2003).

[3] Mark S. Gudixsen, Jianfang Wang and Chales M. Lieber, *J. Phys. Chem. B* **106**, 4036 (2002).

325

A coupled cluster with infinite basis (IB) extrapolation study of the $X + CH_4 \rightarrow XH + CH_3$ ($X = N, O, F, Cl, Br$) reactions

Orlando Roberto-Neto^{1*}(PQ), Fernando R. Ornellas²(PQ) and Francisco B. C. Machado³(PQ)

orlando@ieav.cta.br

¹*Divisão de Fotônica, Instituto de Estudos Avançados, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, 12228-840, São Paulo, Brazil;*

²*Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 26.077, São Paulo, 05513-970, São Paulo, Brazil;*

³*Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, 12228-900, São Paulo, Brazil*

KEYWORDS: Methane, abstraction reaction, CCSD(T)/IB

Hydrogen abstraction from CH_4 by Cl (2P) and Br (2P) atoms are known to be of relevance to atmospheric chemistry, while the reaction with the O (3P) atom is known to be a major step in the mechanism of various chain processes in combustion reactions; the abstraction reaction with the F (2P) atom is important in basic science, as well as in the development of chemical lasers. There is a paucity of data for the N (4S) + CH_4 reaction which is also related to atmospheric and combustion chemistry. Due to the lack of a set of consistent energetic and structural data for these reactions, we have systematically examined the effects of correlation effects, as recovered by the coupled cluster theory, on the geometries, energies and vibrational frequencies of the series of abstraction reactions $X + CH_4 \rightarrow XH + CH_3$ ($X = N, O, F, Cl, Br$). The coupled cluster method and the cc-pVDZ and cc-pVTZ basis sets are employed to calculate the structural and energetic parameters of the stationary points. The infinite-basis (IB) set approach is used to extrapolate the barrier heights and the reaction energies of all systems to the complete basis set limit. This study shows that the accuracy of the IB approach is not general, and depends on the training set. The IB values of ΔH_0^0 (including spin-orbit corrections on the halogen atoms) for the reactions of CH_4 with N, O, F, Cl, and Br atoms are 25.0, ~0.8, ~32.5, 1.6, and 15.3 kcal/mol, respectively, in quite good agreement with the experimental values, i.e., 24.4, 1.6, ~32.1, 1.1, and 16.7 kcal/mol. No clear trend of the electronegativity of the reacting atom with the energy barrier or reaction energy was found.

(FAPESP, CNPq, CENAPAD-SP)

Efeitos de Estado Sólido em Interações de Quadrupolo Elétrico Nuclear no Imidazol

Marcos Brown Gonçalves¹ browngon@macbeth.if.usp.br (PG), Rosa di Felice² (PQ), Oleg Kh. Poleshuk³ (PQ), Helena M. Petrilli¹ (PQ)

1 Instituto de Física da USP, São Paulo, 2 Università di Modena e Reggio Emilia, Modena, Italy, 3 Universidade de Tomsk, Rússia

PALAVRAS-CHAVES: Imidazol, efeitos de estado sólido, Interação de quadrupolo elétrico nuclear

Neste trabalho estudamos as propriedades eletrônicas, hiperfinas e estruturais do imidazol ($C_3N_2H_4$), que é o radical do aminoácido histidina. Trata-se de um dos aminoácidos essenciais ao ser humano que participa ativamente, por exemplo, na molécula de hemoglobina onde faz a ligação do íon ferro com os oxigênios moleculares; pelo fato dos nitrogênios no imidazol não estarem envolvidos nas cadeias peptídicas, estão disponíveis para ligações com íons metálicos, como por exemplo nas cupredoxinas. A natureza destas ligações, ainda é alvo de intenso estudo por pesquisadores em diversas áreas. Em particular nossa atenção para este problema se deve sobretudo ao renovado interesse suscitado pela possível exploração de sistemas biológicos que possam ser interconectados a nanocontatos metálicos, visando aplicações em nanoeletrônica.

Em biologia, os sistemas são bastante complexos, e técnicas espectroscópicas são usualmente utilizadas para elucidar as propriedades eletrônicas. Em particular, técnicas tais como Ressonância Paramagnética Nuclear (EPR), Ressonância Magnética Nuclear (NMR) Dupla Ressonância Eletrônica Nuclear (ENDOR), ESEEM, Ressonância de Quadrupolo Nuclear, Espectroscopia Moessbauer, etc, nos fornecem informações sobre a distribuição eletrônica (e de spins) local através de Interações Hiperfinas (IH). Em particular, a interação de quadrupolo elétrico nuclear nos fornece informação sobre o Gradiente de Campo Elétrico no núcleo (GCE) e a interação hiperfina magnética nos fornece a informação sobre o campo magnético hiperfino (HF), num dado sítio nuclear. Estas quantidades hiperfinas, podem atualmente ser obtidas através de cálculos estado-da-arte de estrutura eletrônica utilizando o esquema de Kohn-Sham para Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Entretanto, devido à grande sensibilidade das quantidades hiperfinas (em especial, o GCE) à precisão do cálculo teórico, somente algumas abordagens (aquelas que descrevem corretamente toda a característica nodal de todos os elétrons) são capazes de reproduzir de forma precisa as observações experimentais e apresentarem caráter preditivo confiável. Em particular, métodos que possam abordar em igualdade de condições propriedades hiperfinas tanto de sistemas moleculares quanto de sólidos se constituem em poderosas ferramentas para o auxílio na interpretação de espectros experimentais em situações complicadas como sistemas orgânicos.

Neste trabalho calculamos as propriedades eletrônicas do Imidazol, com especial ênfase nos sítios de nitrogênio, amino e imino, para a molécula isolada (fase gasosa) e para o cristal (fase sólida) (Tabela 1). Analisamos, assim, o importante papel representado pelas ligações no estado sólido no valor da interação quadrupolar. Alguns trabalhos teóricos existem na literatura em sistemas compostos (com até 8 moléculas de Imidazol), mas não descrevem corretamente a fase sólida (periódica). Utilizamos o método Projector Augmented-Wave (PAW) que é um método 'all eletron' dentro do esquema de Kohn-Sham para a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) bastante utilizado para elucidação de propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas orgânicos e que se mostrou particularmente adequado para o cálculo de GCE e HF. Nossos resultados demonstram claramente que os efeitos de estado sólido são importantes nestes compostos.

	Amino		Imino	
	e^2Qq/h	η	e^2Qq/h	η
Experimental (molécula) ⁵	2,537	0,177	4,032	0,120
Experimental (cristal) ⁶	1,418	0,997	3,253	0,135
PAW (molécula)	2,842	0,206	4,131	0,031
PAW (cristal)	1,552	0,935	3,351	0,158

Tabela1: Resultados obtidos no presente trabalho para a constante de acoplamento quadrupolar em Mhz e parâmetro de assimetria do tensor GCE nos sítios de nitrogênio amino e imino do Imidazol

Thermodynamics of radicals involved in atmospheric chemistry

James E. Boggs* (PQ) and Aleksandr V. Marenich (PQ)

Department of Chemistry, The University of Texas, Austin, Texas 78712, U.S.A.

* James.boggs@mail.utexas.edu

Palavras-Chaves: *thermochemistry, radicals, atmospheric chemistry.*

Modeling of the earth's atmosphere requires input of information on the thermochemistry and kinetics of all species that are present either naturally or added by human activities. Many of the most important species are transient radicals. We are part of an IUPAC working group systematizing and improving data on these species. (Branko Ruscic *et al*, "IUPAC Critical Evaluation of Thermochemical Properties of Selected Radicals. Part I", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **34**, 573-656 (2005).

Our group has specialized in the study of small radicals (HCO, COH, H₂COH, and, most importantly CH₃O and CH₃S) challenged with anharmonicity, structural flexibility, and spin-vibronic coupling of electronic states. It is shown that the "standard" rigid rotor-harmonic oscillator approach is no longer valid and a molecular partition function must be obtained by direct summation of computed energy levels.

(American Chemical Society Petroleum Research Fund, Welch Foundation)

XIII SBQT **2005**

XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica

Índice de Autores

A					
ACIOLI, P. H.	118	ATHAYDE, I.	194	BORIN, A. C.	076
AQUINO, A. J. A.	284		015		090
AGREN, H.	160	ATTIE, M.	016		091
AGUIAR, E. C.	135	AUTRETO, P. A. S.	281		212
ALBUQUERQUE, M. G.	058		236	BOSSO, A. R. S. A.	227
ALECRIM, A. M.	219	B		BOTTINI, R. C. R.	032
	220	BADER, R.	PL8	BRAGA, A. D.	054
	276	BAPTISTA, I. P.	003	BRAGA, A. C. H.	004
	277	BAPTISTA, L.	089	BRAGA, C. F.	218
ALENCASTRO, R. B.	058		174		249
	075	BARBATTI, M.	317	BRAGA, J. P.	259
ALMEIDA PAZ, F. A.	023	BARBIERI, P. L.	048		260
ALMERINDO, G. I.	273	BARBIRIC, D. A. J.	078		047
ALVES JR., S.	023	BARBOSA, A. G. H.	119		102
	189		124		103
	314	BARBOSA, M. C.	242		104
ALVES, C. N.	106	BARCELLOS, E. S.	082		105
	107	BARCELOS, A. M.	119	BRANCO, A.	121
	108	BARRETO, P. R. P.	176	BRANDT, C. A.	122
AMARAL, M. S.	145		187	BRASIL, D. S. B.	245
AMAZONAS, J.G.	272		221		177
ANANIAS, S. R.	061		222		106
ANCONI, C. P. A.	299		230	BRENNAND, R. A.	108
ANDRADE, C. K. Z.	161		280	BRESCANSIN, L. M.	321
ANDRADE, M. D.	294		323		114
	295	BARRETO, R. C.	137	BRIGGS, J.	304
ANDRICOPULO, A. D.	266	BARROS, M.	305	BRITO, J. L.	PL6
	279		306	BRITO, M. A.	115
ANGELOTTI, W. F. D.	068	BARROS NETO, B.	320	BRUCE, E. D. V.	058
	182	BASSO, E. A.	252	BRUNI, A. T.	117
	130	BASTOS, C. C.	166		086
ANICETE-SANTOS, M.	149	BATISTA, H. J.	314	BRUNS, R. E.	224
	213	BELCHIOR, J. C.	102		171
ANTUNES, A. W. S.	221		103		172
ARANDA, D. A. G.	012		104	BUZOLIN, P. G. C.	215
ARAUJO, M. T.	027		105		271
	245		122	C	
ARAÚJO, R. C. M. U.	191	BELIAN, M. F.	189	CALDAS, M. J.	236
	225		314	CAMPELO, E. C.	288
	248	BENTES JR., A. M. P.	150	CAMPOS, J. A.	094
	249	BERNARDI, R. C.	131	CANANEA, E. S. E.	003
	259	BIELSCHOWSKY, C. E.	190	CANUTO, S.	PL1
	260	BITZER, R. S.	124		026
	291		125		066
	292				076
	307	BOECHAT, C. B.	256		137
ARBILLA, G.	089	BORBA, F. S. L.	147		146
	174	BORGES JR., I.	150		240
ARROIO, A.	204		231		268
	253	BORGES, E.	102	CAPAZ, R. B.	308
	254		103	CARACELLI, I.	177
ASSUMPÇÃO, L.	126		104		178
	127		105		209
	193	BOGGS, J. E.	327		214

CARARA, S. S.	183		074	DA SILVA, C. A.	184
CARAUTA, A. N. M.	002	COSTA, M. B. S.	207	DA SILVA, C. O.	124
	003	COSTA, M. S.	148	DA SILVA, D.L.	184
CÁRDENAS-JIRÓN, G. I.	035	COUTINHO, K.	026	DA SILVA, E. C.	089
CARDOSO, F. J. B.	082		066		139
	092		137		174
	200		146	DA SILVA, G. J.	269
CARDOZO, T. M.	138		240	DA SILVA, J. B. P.	009
CARLOS, L. D.	023		268		010
CARNEIRO, J. W. M.	003	COUTINHO-NETO, M. D.	290		056
	002		322		306
	012	CRUZ, A. C. P. S.	176	DA SILVA, J. J. S.	260
	027	CRUZ, M. T. M.	030	DA SILVA, L. S. M.	096
	028	CRUZ, R. P. A.	145	DA SILVA, M. C. R.	139
	030	CUNHA, R. L. O. R.	214	DA SILVA, V. D.	133
	210	CUSTODIO, R.	PL9	DALL'IGNA JR., A.	201
	245		004	DARDENNE, L. E.	201
CARVALHO, A. B.	225		005	DE ABREU, H. A.	001
	292		068	DE ABREU, H.A.	008
CARVALHO, L. L.	152		070	DE ALMEIDA, K. J.	274
CARVALHO, M. A.	009		071		275
	010		083	DE ALMEIDA, W. B.	029
CARVALHO, M. F.	159		084		049
CARTER, E.	PL2		092		073
CASTRO, E. A.	077		130		074
	078		182		078
	270				165
CASTRO, H. C.	058				196
CAVA, S.	262	D			211
CAVALCANTE, D. T.	094	DA COSTA JR., N. B.	166		299
CAVALCANTE, K. R.	072	DA COSTA, E. B.	069		300
	085	DA COSTA, L. T.	021	DE BRITO, A. N.	281
CAVALCANTE, L. S.	149		022	DE FIGUEIREDO, A. F.	069
CENTODUCATTE, R.	050	DA COSTA, R. F.	120		111
CEPERLEY, D.	PL5	DA FONSECA, A. L.	068	DE LIRA, F. A. M.	069
CESAR, A.	160	DAL PINO JR., A.	228	DE MELO, G. E. L.	260
	195		322	DE MOURA, A. F.	039
	274	DA MOTTA NETO, J. D.	309		040
	275	DA PAIXÃO, F. J.	120	DE OLIVEIRA, A. R.	057
CÉSAR, P. H.	215	DA ROCHA, J. R.	087	DE OLIVEIRA, P. J. P.	067
CHACHAM, H.	183	DA SILVA JR., A.	185	DE QUEIROZ, A. A. A.	155
CHACON, E. P.	028	DA SILVA, A. B. F.	038		156
CHONG, D. P.	007		086	DE SÁ, E. L.	032
	045		087	DE SÁ, G. F.	314
CHRISMAN, E. C. A. N.	003		150	DE SOUZA, G. G. B.	208
CILENSE, M.	262		152	DE SOUZA, A. R.	184
CIRINO, J. J. V.	058		153		293
	075		203	DEL NERO, J.	146
COLLA, T.	242		204		272
COLUCI, V. R.	236		250	DEL PÓPOLO, M. G.	132
COMASSETO, J. V.	214		251	DEPIZZOL, D. B.	255
CORDEIRO, J. M. M.	227		253	DIAS, J. F.	312
CORRÊA, D. S.	178		254	DINIZ, L. G	112
CORREIA, N.	281	DA SILVA, A. J. R.	116		322
COSTA, E. B.	110		232	DINIZ, R.	308
COSTA, L. A. S.	073		239	DO MONTE, E. V.	166

DOS SANTOS, A. S.	114	FELICIANO , G. T.	079		098
DOS SANTOS, C. B. R.	061		080	FRENZEL, J.	042
DOS SANTOS, C. C.	069	FELICÍSSIMO, V. C.	160	FUJIMOTO, M. M.	162
	111	FELSEN, C.	290	FURLAN, A. C.	286
DOS SANTOS, H. F.	029	FERNANDES, F. C.	229	FURTADO, E. A.	302
	033	FERRÃO, L. F. A.	241		
	044	FERREIRA, B. A.	196		
	049	FERREIRA, D. E. COSTA	165	G	
	052	FERREIRA, G. G	102	GALDINO, S. L	163
	073		103		164
	074		104		263
	078		105	GALEMBECK, S. E.	175
	165	FERREIRA, H. C.	196	GALVÃO, D. S.	236
	299	FERREIRA, J. E. V.	062	GAMA, A. A. S.	305
DOS SANTOS, M. A. B.	069		200		306
	098	FERREIRA, J. V.	180		314
	111		181		320
DOS SANTOS, T. O.	255	FERREIRA, M. M. C.	148	GARANTIZADO, R. R. E.	219
DUARTE, H. A.	001		198		220
	008		199		276
	029		202		277
	033		205	GARGANO, R.	151
	034	FERREIRA, R. A.	019		187
	042	FERREIRA, R. C.	146		221
	043		237		222
	283	FERREIRA, R. D. P.	061		230
DUCATI, L. C.	005		110		261
		FERREIRA-RODRIGUES, A. M. S.	208		280
		FIALHO, T. A. S.	128		310
E		FIDÊNCIO, P. H.	122	GARCÍA, E.	097
ECHAVE, J.	278	FIGUEIREDO, A. F.	062		144
ELLIS, D. E.	256		082		145
EON, J. G.	256		200	GAUDIO, A. C.	255
ESPINOZA-LEYTON, F.	035	FILETI, E. E.	051	GEL'MUKHANOV, F.	160
ESTEVEZ, C. S.	261	FILGUEIRAS, C. A. L.	125	GEORG, H. C.	066
	310		081		146
	311	FONSECA, A. L.	182	GESTER, R.	146
ESTEVEZ, M. C.	190	FONSECA, A. L. A.	093		268
ESTEVEZ, P. M.	210		094	GERZABEK, M. H.	284
		FONSECA, T. L.	311	GIAMBIAGI, M. S.	188
		FRAGOSO, W. D.	099	GIANNERINI, T.	231
F			249	GIL, F. S.	110
FABRI, J. R.	296		306		111
FAGAN, S. B.	303	FRANCA, E. F.	011	GIORDANO, R. C.	234
FANTIN, P. A.	048	FRANCISCO, J. B.	257	GIRÃO, E.	303
FARIA, S. H. D. M.	215	FRANCO, M. L.	300	GIROLDO, T.	051
FARIAS, M. S.	098	FREIRE, R. O.	023	GOBBO, J. P.	090
	110		166	GOBOY NETTO, A. V.	096
	111		167	GÓES, M. S.	262
FARIAS, R. C.	111		217	GOMES, D. E. B.	131
FAVERO, F. W.	286	FREITAS, L. C. G.	039	GONÇALVES, C. P.	123
FAZZIO, A.	116		132	GONÇALVES, M. B.	326
	185		170	GONÇALVES, P. F. B.	288
	324		234	GRASSI, M.	155
FEDOCE, J. L.	29	FREM, R. C. G.	096		156
FELICE, R.	326				

GUILARDI, S.	011				247
GUILHON, G. M. S. P.	108			LEITE, F. H. A.	245
GUIMARÃES, F. F.	160	J		LEITE, L. F. C. C	263
GUIMARÃES, J. R.	272	JESUS, W. B.	270	LEITE, V. B. P.	224
GUIMARÃES, L.	001	JOIA, C. J. B. M	003	LEVISK, R. S. I	288
	008	JORGE, F. E.	048	LIMA, D. R.	046
GULIN, D. J.	031		050	LIMA, E. F.	038
	032		057	LIMA, G. F.	283
GURGEL, M. F. C.	262		059	LIMA, M. A. P.	120
			063	LIMA, M. C. A.	163
			067		164
H		JORGE, F. L.	064		263
HABERHAUER, G.	284	JUCÁ, Z. S.	220	LIMA, M. C. P.	240
HAIDUKE, R. L. A.	171		219	LIMA, M. P.	088
	172		276		095
	203		277	LIMA, P. P.	023
	213	JUDSON, T.	312	LIN, I.-C.	220
	215	JÚNIOR, A.D.P.	228		220
HAMBLEY, T. W.	073	JUNQUEIRA, G. M. A.	052		277
	074		165		279
	055				290
HASE, Y.	033			LINS, J. O. M. A.	319
HEINE, T.	034			LIRA, F. A. M.	111
	042	K		LISCHKA, H.	PL7
	163	KIRALJ, R.	198		284
HERNANDES, M. C.	009		199		317
HERNANDES, M. Z.	010	KOHANOFF, J.	132	LIVOTTO, P. R.	243
	072	KONDO, R. T.	061	LOBATO, M. S.	082
	085		062		098
	099		069		200
	164		096	LONGO, E.	053
	225		081		149
	263		098		246
HITHCOCK, P. B.	032		110		247
HOLLAUER, E.	231		111		262
HONORATO, R. P.	244				318
HONÓRIO, K. M.	087			LONGO, R. L.	129
	152	L			134
	153	LAKS, B.	264		136
	204		265		147
	253		272		179
	250		209		189
	254	LANG, E. S.	041		218
HONÓRIO, P. A. P.	178	LAVOR, C.	318		233
HOPFINGER, A. J.	202	LAZARO, S. R.	209		237
HORTA, B. A. C.	075	LEDESMA, G. N.	114		238
HUNENBERGER, P.	233	LEE, M.-T.	162		314
			304	LONGO, V. L.	247
			081	LONGO, V. M.	246
		LEGENDRE, A. O.	032	LOOS, M.	079
		LEIGH, G. J.	190		080
		LEITÃO, A. A.	266	LOPES, K. C.	191
			279		259
			308		260
			233	LOPES, M. C. A.	113
I			149	LOPEZ, S. V.	003
IANK, J. R. P.	219				
IMAIZUMI, M.	229				
ITO, A. S.	131				

	292	PEREIRA, F. S.	184		
OLIVEIRA, C. B.	313		205		
OLIVEIRA, E. R.	243	PEREIRA, M. S.	141	R	
OLIVEIRA, H. C. B.	261	PÉREZ, E. R.	184	RAMALHO, S. S.	187
	270	PESSINE, F. B. T.	092		222
	310	PETRILLI, H. M.	326		280
	311	PIERDOMINICI-SOTTILE, G.	278	RAMALHO, T. C.	208
OLIVEIRA, K. M. T.	219	PILLING, S.	281	RAMOS, A. F.	070
	220	PINHEIRO, J. C.	061		071
	276		062	RAMOS, M. N.	175
	277		069		191
OLIVEIRA, M. H.	309		081		225
OLIVEIRA, O. V.	170		082		259
OLIVEIRA, R. B.	197		096		260
OLIVEIRA, S. M.	163		098		291
	164		110		292
ORHAN, E.	149		111		306
	246		200	RANGEL, F. C.	188
	247	PINTO, M. F. S.	024	REIS, M. N.	126
ORNELLAS, F. R.	325		025		193
ORTIZ, J. V.	PL3	PIRES, J. M.	063		194
OTA, A. T.	131		064	RESENDE, S. M.	168
OTTONI, O.	145	PITTA, I. R.	163		169
			164	RIBAS, V. W.	223
			263	RIBEIRO, L.	261
P		PIZANI, P. S.	149		269
			246	RIBEIRO, M. C. C.	020
PAES, L. W. C.	012		247		022
PAIVA, M. H. M.	255	PLIEGO JR., J. R.	100	RITTNER, R.	005
PAIVA, M. L.	224		101	RIVEROS, J. M.	051
PAIVA-SANTOS, C. O.	262		273	RIVELINO, R.	159
PALMA, J.	278	POLESHUK, O.	326	ROBERTO-NETO, O.	060
PALMA, M.	035	POLIKARPOV, I.	258		223
PARANHOS, F.	139	POLITI, J. R. S.	054		241
	140		083		325
PARIS, E. C.	149		130	ROCHA, A. B.	192
PARNAÍBA-DA SILVA, A. J.	306		154		308
PARREIRA, R. L. T.	175		161	ROCHA, G. B.	166
PASCHOAL, J. L.	083	PONTES, F. J. S.	237		167
	084		238		217
PASCUTTI, P. G.	131	PONTES, F. M.	247	ROCHA, J. R.	038
	201	PONTES, R. B.	185	ROCHA, W. R.	029
PASQUALOTO, K. F. M.	202	PONTES, R. M.	252		073
	205	PORTO, S. L.	247		074
PAULA, J. C. F.	235	PRADO, C. E. R.	132		117
PAUPITZ, R.	264	PRADO, M. A. S.	097		133
PAVÃO, A. C.	180	PROCÓPIO, M. B.	195		157
	181				211
	235				240
	267				244
PEDROSA, C. S.	219	Q		RODRIGUES, F. N.	208
	220	QUEIROZ, J. F.	210	RODRIGUES, C. R.	058
	276			RODRIGUES, S. R. P.	178
	277			ROLIM, F.	297
PEDROZA, L. S.	239			ROMA, A. C.	189
PELEGRINI, M.	060			ROMEIRO, L. A. S.	109

ROMERO, O. A. S.	082		042	SOUZA, A. X.	173
	200		043	SOUZA, A. R.	271
RONCARATTI, L. F.	151	SERRANO-ANDRÉS, L.	076	SOUZA, H. F.	070
	118		091	SOUZA, I. A.	262
ROSA, I. L. V.	149	SETÚBAL, C. A.	226	SOUZA, K. F.	092
	262	SILVA, A. M.	150	SOUZA, R. A.	062
ROSSELLI, F. P.	086	SILVA, D. B.	296		081
ROSSII, A. M.	256	SILVA, G. M.	088		098
ROSSI, M.	116		095		110
ROTHLISBERGER, U.	290		118	STASSEN, H.	017
RUSU, V. H.	175		151		288
		SILVA, G. P.	319	STRÖELE V. A. M.	029
		SILVA, J. B. P.	135		
			163		
			164		
			175		
S				T	
SÁ FERREIRA, R. A.	023		107	TAFT, C. A.	053
SÁ, E. L.	031	SILVA, J. L.	121		229
SAGRILLO, P. S.	057	SILVA, L. H. M.	122		235
	059		161	TAKAHATA, Y.	007
SALVIANO, L. R.	323	SILVA, P. H. G.	268		045
SAMBRANO, J. R.	184	SILVA, R.	230		046
	229	SILVA, S. D.	250	TANGERINO, L. M. B.	155
	246	SILVA, S. L.	251	TARANTO, A. G.	027
	271		250		245
	301	SILVA, S. M.	251	TAVARES, A. M.	191
	318		174		259
SANTANA, A. M.	062	SILVA, T. L. S	044		291
SANTANA, S. R.	129	SILVA, V. J.	150		292
	147	SILVA, V. T.	311	TAVEIRA, A. M. A.	304
	158	SILVA, W. A.	243	TAVERNELLI, I.	290
SANTOS JR., M. C.	245	SILVEIRA, L. G.	PL10	TÉBÉKA, I. R. M.	056
SANTOS, A. P. S.	136	SIMAS, A. M.	166	TEIXEIRA, E. S.	179
SANTOS, C. B. R.	081		167	TELES, W. M.	244
SANTOS, J. C.	157		216	TÉLLEZ, C. A. S.	002
SANTOS, J. R. S.	267		217	TERRA, J.	256
SANTOS, L. P. S.	262	SIMÕES, L. G. P.	149	TONELLI, M. C.	271
SANTOS, L. S.	108		246		301
SANTOS, M.	158			TREU Fo., O.	061
SANTOS, M. A.	246				062
	247	SIQUEIRA, J. M.	296		069
SANTOS, M. C.	285	SKAF, M. S.	258		096
	287		282		110
SANTOS, M. L.	109		286		111
SANTOS, M. V. P.	164		289	TRSIC, M.	024
SANTOS, R. H. A.	108		315		025
SANTOS-Fo., O. A.	202		316		040
SANT'ANNA, C. M. R.	173	SOARES II, L. A.	313		284
SAVEDRA, R. M. L.	025	SOARES NETO, J. J.	323	TUNEGA, D.	154
SCHMIDT, T. M.	324	SOARES, D. A. W.	156	TUNES DA SILVA, L.	
SEBASTIÃO, R.C.O.	121	SOARES, J. F.	032		
SEGALA, M.	006	SOARES, V. M.	292		
	007	SOBREIRA, P. T. M.	313		
	046	SONODA, M. T.	282		
SEIDL, P. R.	003		315	U	
SEIFERT, G.	033		316	UCHOA, F. T.	263
	034	SOUZA Fo., A. G.	303	UENO, L. T.	223
					228

	241	WEBB, P.	258
		WEBER, K. C.	152
			153
		WILTER, A.	201
V			
VANDRESEN, S.	169		
VARANDAS, A. J. C.	PL4	X	
	297		
VARELA, J. A.	149	XAVIER, E. S.	211
	246		
	318		
	247	Z	
VARGAS, M. D.	028	ZANELLA, I.	232
VASCONCELLOS, L. A. S.	271	ZUKERMAN-SCHPECTOR,	177
	301		209
VAZQUEZ, P. A. M.	006		214
	013		
	014		
VEGA-TEJIDO, M.	209		
	214		
VENEZUELA, P.	324		
VENTURA, E.	191		
	248		
	249		
	259		
	260		
	292		
	307		
VERCILLO, O. E.	161		
VIANI, L.	287		
VIÇOSO JR., J. S.	171		
	172		
	215		
VIDAL, L. N.	006		
	013		
	014		
VIEIRA, N. C. S.	156		
VILELA, A. F. A.	187		
	222		
	280		
	323		
VILELA, W. F. D.	293		
VIRTUOSO, L. S.	121		
	122		
VIVIANI, W.	079		
	080		
VOLPINI, J. G. A.	234		
VOLILIENFELD, O. A.	290		
VUGMAN, N. V.	190		

W

WATANABE, F. W	061		
----------------	-----	--	--

XIII SBQT **2005**

XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica

Índice de Palavras-Chaves

SÍMBOLOS

(TIO)AMIDAS	056	ADIABATIC CORRECTION	297	AZADIRACTINA	270
(Z+1)- CORE	140	ADSORÇÃO	180	AZINAS AROMÁTICAS	175
1-BUTENO	128	ADSORPTION	012		
2-AMINOPURINE	076	AEDES AEGYPTI	056	B	
2-METÓXI-TETRAIDROPIRANO	124	AFINIDADE POR PRÓTON	036	B3LYP	061
3-ACETYLINDOLE	145	AFINIDADE PROTÔNICA	163		062
3D QSAR	085		296	BACE	096
	279	AFLATOXINAS	313		079
3D QSPR	279	AGLOMERADOS DE SACA- RÍDEOS	315		080
3D-METAL CARBIDE	090		316	BAZRO3	271
4,6-DIMETIL- DIBENZOTIOFENO	220	AGOA	072	BDT ADORPTION	185
4-METIL-DIBENZOTIOFENO	220		225	BENZAMIDINE DERIVATIVES	195
5-HT	251	AHLRICHS BASIS SET	214	BENZAZEPÍNICOS	250
5-HT1A ANTAGONISTS	152	AIM	179	BENZENE	210
			225	BF3+B REACTION	222
			291	BIBLIOTECAS MATEMÁTICAS	158
		ALCALÓIDES APORFÍNICOS	031	BICUCULINA	161
A		ALCALÓIDES OXAPORFÍNICOS	296	BIOCHEMISTRY	217
AB INITIO	016	ALCAPLANOS	238	BIS-BP	193
	025	ALFA-AMINOACETONAS	005	BOND LENGTHS	144
	044	ALGORITMO	182	BOROIDRETO DE SÓDIO	004
	054	ALP3	026	BORON NEUTRON CAPTURE THERAPY	035
	056	ALUMINUM HYDROXIDE	042	BORON NITRIDE	176
	060	ALUMINUM OXIDE SURFACE	043	BORON NITRITE	280
	071	AM1	153	BPP	244
	077	AM1 METHOD	254	BSSE	307
	127	AM1/TDHF SEMIEMPIRICAL METHODOLOGY	321		
	135	AMINO ACIDS	159	C	
	161	AMMONIA	116	C-H BOND ACTIVATION	275
	167	ANALGESIC ACTIVITY	254	C2F4	114
	175	ANALGESIC AND PSYCHOTROPIC ACTIVITIES	253	CÁLCULO SEMI-EMPÍRICO	148
	191	ANÁLISE CONFORMACIONAL	126	CÁLCULOS AB INITIO	026
	200		193		049
	223		194		149
	234		224		231
	239		300		240
	249				273
	250	ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS	158		157
	270	ANESTÉSICOS LOCAIS	131	CÁLCULOS DE AGLOMERADO EMBEBIDO	190
	311	ANGIOGENESIS	075	CÁLCULOS DFT	150
AB INITIO CALCULATION	100	ANGIOTENSINA-(1-7)	283	CÁLCULOS QUÂNTICOS	065
	101	ANTIMALARIAL	245		165
ABSORPTION SPECTRA	145	ANTIMICROBIAL COPOLYMERS	155	CÁLCULOS RELATIVÍSTICOS	037
	226	ANTIOXIDANTE	107	CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS	313
ABSTRACTION REACTION	325	APARISTHMANO	106	CAMADA ABERTA	136
ACARICIDA	087	AQUEOUS SOLUTION	020	CAMOL	010
ACETILCOLISTERASE	109	AROMATIC NITRATION	210		085
ACETONA	137	ARTEMISININ	027	CAMPOS DE FORÇA	319
ACETYLENE	291		245	CANNABINOID COMPOUNDS	253
ACICLOVIR	196	ARTEMISININA	148	CANNABINOIDS	038
ACIDITY	312		205	CANNABIS SATIVA	254
ÁCIDO 3,5-PIRAZOLEDI CARBOXÍLICO	062	ARYLPIPERAZINES	152	CARBOIDRATOS	234
ÁCIDOS DE LEWIS	143	ASYMMETRY PARAMETERS	114	CARBON MONOXIDE	012
ÁCIDOS GRAXOS	268	ATIVAÇÃO DE ALCANOS	302	CARBON NANOTUBES	116
ACOPLAMENTO ELETRÔNICO	305	ATMOSPHERIC CHEMISTRY	168	CARBON-CARBON BOND LENGTHS	191
ACOPLAMENTO VIBRÔNICO	192		169	CARGA-FLUXO DE CARGA- FLUXO DE DIPOLO	215
ACTINIDE THORIUM	275	ATOMIC DEFECTS	183	CAROTENÓIDES	268
ACTIVATION	211	AUTOCATALISE	237	CASPT2	076
ADAMANTANOL	078	AUTODOCK	263		
ADENINE	091				

CATALISADOR PT-SN	157	CONSTANTES	241		136
CATÁLISE	150	ESPECTROSCÓPICAS			210
	219		323		249
CATÁLISE HOMOGÊNEA	133	CONTRA-ÍON	189		251
CÁTION ACETILENO	139	CONVERGENCE	257		271
CÁTION ETILENO	139	COOPERATIVE EFFECT	292		284
CAULINITA	077	CORIOLIS	102		290
CCFDF	171		103		296
	172	CORREÇÃO DE MASSA	123		301
CCSD(T)	037	CORRELAÇÃO ELETRÔNICA	119		302
CCSD(T)/IB	325	COUPLING	102		308
CEBE	007	CR-CCSD(T)	036		318
	045	CRAQUEAMENTO	142	DFT/B3LYP	259
CEBE SHIFT	046	CROSS SECTIONS	304		260
CHALCONAS	311	CRYSTAL STRUCTURE	177	DFT/PBE	259
CHEMICAL BOND	018	CU(ACAC) ₂	274	DFTB	033
CHEMICAL SPECIATION	001	CUMARINAS	087		043
CHEMOMETRIC METHODS	038	CYCLOALKANES	299		283
CHEMOMETRIC TECHNIQUES	191	CYCLODEXTRIN	033	DFTB-SCC	034
CHLORPROMAZINE	289		078	DIAGRAMAS DE FASE	122
CI MULTI-REFERÊNCIA	298	D		DIALKYLPHOSPHONATES	002
CIANETO DE SILÍCIO	162	DARMSTADIUM CARBIDE	212	DIATOMIC MOLECULES	050
CICLONONANO	300	DBN (1,5-DIAZABICICLO	184	DIBENZOTIOFENOS	219
CISPLATIN INTERACTIONS	073	[4,3,0] NON-5-ENO)			276
	074	DENATURAÇÃO	170	DICLOROBENZENO	303
CISPLATINA	049	DENDRIMERS	156	DIFFUSION	233
CITOSINA	097	DENSIDADE DE SPIN	015	DIFUSÃO	147
CLUSTER MODEL	284		134		315
CLUSTERS	104	DENSITY FUNCTIONAL	042	DÍMERO	290
	105	CALCULATIONS		DIMETHYLHALONIUM ÍONS	312
	239		159	DIMETIL SULFÓXIDO	089
	292		185	DINÂMICA MOLECULAR	021
CLUSTERS DE SILÍCIO	070		324		022
COBALNITRIDE	309	DENSITY MATRIX	130		131
COINCIDÊNCIAS	281	DERIVADOS DA ARTEMISI-	200		147
COLISÃO ELÉTRON-MOLÉCU-	162	NINA			170
LA		DERIVADOS DE OXOCARBO-	052		242
COLLECTIVE DYNAMICS	020	NOS			244
COMBINATORIAL DESIGN	216	DERIVADOS DIHIDROARTEMI-	082		283
COMFA	058	SININA			286
COMPILAÇÃO DO GAUSSIAN	158	DERIVADOS POLIÊNICOS D/R	320		315
COMPLEXOS DE CISPLATINA	044	DESIDROGENAÇÃO	141		316
COM METIONINA E CISTEÍNA	307		142		
COMPLEXOS DE HIDROGÊNIO	196		143	DIÓXIDO DE CARBONO	184
COMPLEXOS DE INCLUSÃO	011	DESSULFURIZAÇÃO	219	DIPIRIDAMOL	015
COMPLEXOS DE NÍQUEL COM	011		220	DIPOLE MOMENT	132
DITIOCARBIMATO	055		276	DIRAC-HARTREE-FOCK	014
COMPOSTO DE ADIÇÃO HCN-	218	DFT	001	DISORDERED MOLECULAR	269
BF ₃	174		006	SYSTEMS	
CONFINAMENTO	079		007	DISORDERED STRUCTURE	262
CONFORMACIONAL	252		008	DISSOCIATION	258
CONFORMATIONAL ANALYSIS	299		012	DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL-	243
	174		015	BOLTZMANN	
CONFÔRMEROS	317		016	DNA	045
CONICAL INTERSECTION	091		028		135
	321		030	DOCKING	177
CONJUGATED OLIGOMERS	272		034		178
CONJUGATED POLYMER	095		045		201
	110		106	DOPANTES	063
CONJUNTO DE BASES	203		108	DOPED FULLERENES	287
CONJUNTOS DE FUNÇÕES DE			111	DRUG DESIGN	PL5
BASE			125		201
			131		

	279		238	GIAO	031
DYNAMICS	104	ESTRUTURA VIBRACIONAL	081	GLOBAL MINIMA	118
	105	ESTRUTURAS	248	GLUTARIMIDA	108
DZP AND ADZP BASIS SETS	050	ESTUDO TEÓRICO	126	GRADIENT EVALUATION	041
	059		186	GRAPHENE	183
E		EUGENOL	155	GSA	261
ECDISONA	270	EXCITAÇÃO ELETRÔNICA	120		310
ECP	036	EXCITED STATES	090	GVB	119
	167		130	GVB-PP	124
EFEITO ANOMÉRICO	124	EXPANSÃO POLINOMIAL	203		
EFEITO DE CANCELAMENTO	017	EXTRAPOLAÇÃO	026	H	
EFEITO DE SOLVENTE	092	EXTRAPOLAÇÃO DA BASE	307	H, HE, FIRST- AND SECOND- ROW ATOMS	048
EFEITO DO SUBSTITUINTE	004				057
EFEITOS DE ESTADO SÓLIDO	326	F		HALOGÊNIOS	119
EICVOM	140	FE(II)	008	HALOMETANOS	054
ELECTRICAL CONDUCTIVITY	156	FE(III)	008	HAM/3	046
ELECTRON SCATTERING	304	FENIL-OXAZOLINAS	032	HAMILTON-JACOBI EQUATION	094
ELECTRONIC STRUCTURE	042	FENILISOXAZOLONA	016	HAMMETT SUBSTITUENT CONSTANT	046
	043	FIRST HYPERPOLARIZABILITY	321	HARTREE-FOCK	257
	232	FLAVONÓIDES	107		295
	236	FLAVONIDS	153	HEME	148
	246	FLUIDOS ANÔMALOS	242	HESSIAN EVALUATION	041
	247	FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	286	HETERO-ESTRUTURAS	322
	256	FLUORENE	024	HETERO-MOLECULAR IONS	094
	265	FLUOROMETHYL METHYL ETHER	252	HETEROCICLOS	260
ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS	022	FLUXIONALITY	028	HETEROCYCLIC	225
ENANTIOSELETIVIDADE	218	FORÇA DO OSCILADOR GENERALIZADA	231	HETEROCYCLIC DERIVATIVES	263
ENERGIA POTENCIAL	047	FORCE FIELDS	144	HF AND MP2 CALCULATIONS	048
ENERGIAS DE EXCITAÇÃO	238	FOSFAZIRCONOCENOS	117		050
ENERGIAS VIBRACIONAIS	323	FOTOFRAGMENTAÇÃO,	281		057
ENERGY	102	FOTOLUMINESCÊNCIA	149	HF, MP2, AND DFT CALCULATIONS	059
	105	FREE RADICAL SCAVENGING	153	HIDROFORMILAÇÃO DE OLEFINAS	133
ENOVELAMENTO	293	FREQÜÊNCIA VIBRACIONAL	055		157
ENTALPIAS DE REAÇÃO	004		111	HIDRÓLISE	314
EPR	274	FULLERENES	232	HIPERPOLARIZABILIDADE	006
EPSP SINTASE	173	FUNÇÃO DE CORRELAÇÃO TEMPORAL	017		138
EQUAÇÃO DE ORNSTEIN- ZERNIKE	242	FUNCIONAIS DA DENSIDADE	089		305
EQUILÍBRIO CONFORMACIONAL	005	FUNÇÕES DE BASE	084	HIV-1	058
EQUILÍBRIO TAUTOMÉRICO	240	FUNÇÕES DE GREEN	306	HUSIMI FUNCTION	019
ESCA	007			HYBRID METHOD	034
ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO	121	G			073
ESPECTRO ELETRÔNICO	032	GÁLIO	141		074
ESPECTRO INFRAVERMELHO	062	GAMESS	255	HYDRATION CLUSTERS	072
	098	GAUSSIAN BASIS SETS	048	HYDRAZIDES	202
	110		057	HYDROGEN ATOM	093
ESPECTRO IV	061	GAUSSIAN98	176	HYDROGEN BONDING	066
ESPECTRO VIBRACIONAL	096	GEC	228		159
ESPECTROSCOPIA	208	GENERALIZED SIMULATED ANNEALING	269		291
ESPECTROSCOPIA RAMAN	014		294	HYDROGEN DIMMER	112
ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	013	GENETIC AGORITHM	118	HYDROGEN MOLECULE	018
ESTADO DE TRANSIÇÃO	128		151	HYDROGEN-BONDED COMPLEXES	259
	243	GEOMETRIA MOLECULAR	009		
ESTADOS ELETRÔNICOS	223		055	I	
ESTRUTURA CRISTALINA	011	GERANIOL	174	IGCHF	064
ESTRUTURA ELETRÔNICA	081	GERMÂNIO	322	IMAGES	204
	149	GESI	228	IMIDAZOL	326
	277			IMIDAZOLIDINAS	163
ESTRUTURA MOLECULAR	092				

	164	LÍQUIDOS IÔNICOS	022	MODELAGEM MOLECULAR	063
IMPROVED GENERATOR		LISINA	313		178
COORDINATE HARTREE-FOCK METHOD	067	LOW BAND GAP	272	MODELO DE CLUSTER	267
IMPURITY	088	LOW FREQUENCY MODES	299	MODELO DE HOPFIELD	121
ÍNDICES PARA LIGAÇÕES MULTI-CENTRADAS	188	LUMINESCÊNCIA	189	MODELO SPARKLE	PL10
INFRAVERMELHO	276				023
INIBIDORES	109	M		MOF	233
INIBIDORES DE CORROSÃO	003	MAGNETIC STATES	285	MOLECULAR DESCRIPTORS	198
INIBIDORES NÃO-NUCLEOSÍDEOS	058	MAGNETISMO	267	MOLECULAR DYNAMICS	020
INSULATOR-METAL TRANSITION	272	MALARIA	027		129
INTENSIDADES FUNDAMENTAIS	215		205		145
INTENSIDADES VIBRACIONAIS	171	MANGANESE	001		183
	172	MANGANESE CARBIDE	090		206
INTERAÇÃO	127	MAPAS MEP	082		258
	303	MECANISMO DE CHAPMAN	235		282
INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÃO	228	MECANISMO DE REAÇÃO	237		288
	241		273		289
INTERAÇÃO DE QUADRUPOLO ELÉTRICO NUCLEAR	326	MECHANISM OF ACTION	027	MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS	039
INTERAÇÕES METAL-LIGANTE	117	MELANIN	236		040
ION BINDING EFFECT	288	MEMBRANE SIMULATION	288		202
ÍONS LANTANÍDEOS	023	MESOIONIC COMPOUNDS	216	MOLECULAR ELECTRONICS	185
IRC	060	METAIS	077	MOLECULAR MODELING	PL5
IRON OXYHYDROXIDES	284	METAIS ALCALINOS	014		079
ISOCIANETO DE SILÍCIO	162	METAIS DE TRANSIÇÃO	165		080
ISÔMEROS	194		192		291
ISONICOTINAMIDA	110	METAL	097	MOLECULAR POTENTIAL ENERGY FUNCTIONS	041
ISOTOPE	123	METANOL	053	MOLECULAR RECOGNITION	078
ISOTOPIC DIPOLE MOMENT	112	METHANE	233	MOLECULAR RECTIFIER	287
			275	MOLÉCULAS BEAL, MGAL E CAAL	223
			325	MOLÉCULAS DIATÔMICAS	241
		METHYL ORANGE	146	MOLÉCULAS POLIATÔMICAS	111
		METHYLAMINE DEHYDROGENASE	278	MOLIBDÊNIO	125
		MÉTODO AB INITIO	205	MOMENTO DIPOLAR	123
		MÉTODO CGHF	069		137
			098	MONTE CARLO	239
		MÉTODO COMPOSTO	071		293
		MÉTODO DA COORDENADA GERADORA	203	MONTE CARLO QUÂNTICO	068
		MÉTODO DE HARTREE	083	MONTE CARLO QUÂNTICO DE DIFUSÃO	084
			084	MONTE CARLO QUÂNTICO VARIACIONAL	083
		MÉTODO HÍBRIDO	115	MOPAC	194
		MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO	PL9		255
			182	MP2	300
		MÉTODO QUASI-NEWTON	029	MULTI LAYER PERCEPTRON	122
		MÉTODO SEMI-EMPÍRICO	011	MULTICHANNEL	304
			115	MULTICONFIGURATIONAL	309
			173	MULTIMOL	099
		MÉTODO SEQÜENCIAL MONTE CARLO/MECÂNICA QUÂNTICA	137	MÚLTIPLAS SOLUÇÕES HARTREE-FOCK	298
		METODOLOGIA EMPÍRICA AM1/TDHF	SEMI-207	MULTIPLÉTOS	136
		MÉTODOS COMPUTACIONAIS	248	MUTIDRUG RESISTANCE	198
		MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS	082		199
		MICELLE STABILITY	039		
		MÍNIMO ABSOLUTO HARTREE-FOCK	294	N	
LIGAÇÃO PEPTÍDICA	227	MM/QM	002	N-METILFORMAMIDA	227
LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO	164		003	N2	231
LIGAÇÕES DI-HIDROGÊNIO PONTES DE HIDROGÊNIO, ÍN	188	MN_2OBO_3	197	NANOPARTÍCULAS	186
LIPID MONOLAYER	289	MODELAGEM	109		
LIQUID ARGON	269				

NANOTUBOS	303	PEIERLS DISTORTION	285	PROLAPSE FREE BASIS SET	212
NANOTUBOS DE CARBONO	277	PEPTÍDEO	224		213
NB2O5	128	PEROXIDES	245	PROPANE	211
NBO	134	PERTURBAÇÃO		PROPRIEDADES A UM ELÉ-	
	179	TERMODINÂMICA	065	TRON	298
	252	PES	005	PROTEÍNAS	170
NITROGEN TRIFLUORIDE	187	PHARMACOPHORE	266		293
	221	PHASE-SPACE	019	PROTON TRANSFER	160
	230	PHOTOCHEMISTRY	091		278
NITROSAMINAS	248	PHOTODYNAMICS	PL7		312
NONADIABATIC COUPLING	317	PHOTODYNAMIC THERAPY	035	PSEUDOPOTENCIAL	006
VECTORS			226		013
NONLINEAR ULTRAFAST	282	PHOTODYNAMICS	317		071
SPECTROSCOPY		PHOTOIONIZATION CROSS	114		
NUCLEIC ACIDS	206	SECTIONS			
NUCLEOBASES	097	PHOTOLUMINESCENCE	262	Q	
		PIRIMIDINAS SUBSTITUÍDAS	009	Q-EXPONENCIAIS	261
			010		310
O		PIROXICAM	092	QM/MM	033
OLIGOACENE	285		196		080
OLIGÔMEROS SUBSTITUÍDOS	207	PIZOÉLETRICIDADE	069		146
DA ANILINA		PLANEJAMENTO FATORIAL	009		268
OLIGOMERS	264	PLS	086	QM/MM-ONIOM	133
	265		200	QSAR	010
ONE AND TWO-PHOTON	195	PM3	152		099
ABSORPTION			193		107
ONIOM	053	PM3 SEMI EMPIRICAL	236	QSPR	003
	073	METHOD		QUANTITATIVE STRUCTURE-	
	074	POLARIZABILIDADE	208	ACTIVITY RELATIONSHIPS	199
	218		311	QUANTUM CHEMISTRY	024
ÓPTICA NÃO LINEAR (NLO)	052	POLARONS	088	QUANTUM MONTE CARLO	130
	138		095	QUARK	181
ORBITAIS MOLECULARES	181	POLARONS AND BIPOLARONS	264	QUIMIOMETRIA	147
	267	POLIMERIZAÇÃO DE	117		224
ORGANOCATÁLISE	273	OLEFINAS			250
ORGANOCATALYSIS	101	POLÍMEROS	063		320
ORGANOTELLURIUM	214	POLÍMEROS ELETRÓLITOS	021		
COMPOUNDS		POLY(CAPROLACTONE)	155		
ORGANOZINCO	237	POLYMERS	088	R	
OTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA	295	POLYNOMIAL VERSION OF		RATE CONSTANT	187
OXALATO DE NIÓBIO	150	COORDINATE GENERATOR	213		221
OXIDAÇÃO	089	DIRAC-F			230
ÓXIDO DE ALUMÍNIO	127	PONTES DE HIDROGÊNIO	188		280
ÓXIDO MISTO	308		227		222
OXIDOS	229	PORPHYRIN	035	REAÇÕES QUÍMICAS	051
OXOCARBONOS	165		226	REACTION	168
OZÔNIO	235	POSITRON	113		169
		POSITRON SCATTERING	113	REACTION FIELD	129
P		POTENCIAL DE IONIZAÇÃO	135		154
P-CONJUGATED SYSTEM	195	POTENCIAL INTERMOLECULAR	029	REACTION MECHANISM	100
P-TYPE HYDROGEN BONDED	249	POTENTIAL ENERGY SURFACE	118	RECEPTOR H2	115
COMPLEXES			151	RECIFE MODEL 1	217
PACKMOL	021		176	REGULARIZAÇÃO	047
PALÁDIO	180		297	RELAÇÃO ESTRUTURA-	
PAMAM	156	PRATA	319	ATIVIDADE	087
PAR DESEMPARELHADO	215	PRIMEIRA		RELATIVIDADE	013
PARAMETRIZAÇÃO	319	HIPERPOLARIZABILIDADE	207	RELATIVISTIC EFFECTS	212
PARÂMETROS LENNARD-	029		320	RELATIVISTIC HAMILTON-	
JONES		PRINCÍPIO DE CURTIN-	243	JACOBI EQUATION	093
PARTIÇÕES DE CARGA	306	HAMMETT		RELAXAÇÃO DIELÉTRICA	316
PBTIO3	318	PROBLEMA INVERSO	121	RENDIMENTO QUÂNTICO	023
PCR	086	IMPRÓPRIO		REPRESENTAÇÕES DA	
PD CLUSTERS	030	PROBLEMAS INVERSOS	047	VARIÁVEL DISCRETA	323

REPRESENTATION	204		274	TRANSITION STATE THEORY	187
RESSONÂNCIAS	120	SOLVENTES	161		221
RETINAL ANALOGS	025	SOMMERFELD-LIKE	PATH		230
RIETVELD REFINEMENT	256	INTEGRALS	093	TRIATOMIC POTENTIAL	151
RMN	031	SPA	099	TRIIRONDODECACARBONYL	028
	106	SPARKLE MODEL	166	TRIPANOTIONA REDUTASE E	178
ROTATION	103	SPECTROSCOPIC CONSTANTS	309	GLUTATIONA REDUTASE	
ROTATIONAL BARRIER	024	SRTIO3	318	TRUST-REGION METHODS	257
RTIL	132	STOCHASTIC	104	TRYPANOTHIONE AND	177
RVB	180	SUBSTITUIÇÃO		GLUTATHIONE REDUCTASES	
		NUCLEOFÍLICA AROMÁTICA	051	TST THEORY	222
S		SUPER HEAVY ELEMENTS	213	TUBERCULOSIS	202
SALVINORIN	126	SUPERCOOLED WATER	282	TUNGSTATE	246
SCORING FUNCTION	266	SUPERFICIES	229		247
SEÇÃO DE CHOQUE	120		271	TWO PHOTON ABSORPTION	216
SECOND-ROW DIATOMIC	059		301		
HYDRIDES		SURFACE POTENTIAL	040	U	
SECONDARY BONDS	209			UREA	039
SECONDARY INTERACTIONS	214	T		UV-VIS	146
SECUNDÁRIA DE CONS-	179	T. CRUZI	086		
TRUÇÃO (SBU)		TDDFT	032	V	
SEGUNDA DERIVADA TEM-	017	TELLURIUM(II)	209	VAN DER WAALS	112
PORAL		SENSOR G	190		290
SELECTIVITY	211	TEOREMA DE KOOPMANS	068	VEGF	075
SELETIVIDADE	134	TEORIA DA MATRIZ DENSI-	PL9	VELOCIDADE DE REAÇÃO	060
SEMICLASSICAL	018	DADE		VHTS	266
SEMICONDUCTING			182	VIAS DE DISSOCIAÇÃO	139
NANOWIRES	324		068	VIBRATION	103
SEMICONDUTOR	070	TEORIA DE PERTURBAÇÃO	240	VIBRATIONAL LEVELS	094
SEMIEMPIRICAL	025	TERMODINÂMICA		VIBRATIONAL SPECTRA	002
	166	TEORIA DO FUNCIONAL DA	184		232
	198	DENSIDADE		VIBRONIC COUPLING	160
	199	TEÓRICO-EXPERIMENTAL	208	VISUALIZATION	204
	217	TETRACICLINA	049		
	264	TETRACICLOXIGÊNIO	235	W	
	265	TETRAHYDROFURAN	154	WANNIER FUNCTION	132
	287		154	WARWICKITE	197
SEMIEMPÍRICO	070	THEORETICAL STUDY	197	WAVELET	019
SENSORS	116		246		
SEP	261	THERAPEUTICAL POTENCY	038	X	
	310	THERMOCHEMISTRY	168	X-RAY	160
SEQUENTIAL MC/QM	066	THRESHOLD SPECTROSCOPY	113	X-RAY DIFFRACTION	209
SEROTONINA	251	THYROID HORMONE	258		
SICL4	140	TIAZOLIDINAS	163	Y	
SILÍCIO	322	TIME DEPENDENT HARTREE	052	Y-ALUMINA	030
SILVER CLUSTERING	129	FOCK (TDHF)			
SIMULAÇÃO	065		095	Z	
COMPUTACIONAL		TINKER	255	ZEÓLITA	141
	244	TIO2	229		142
SIMULAÇÃO MOLECULAR	277	TIOCARBONILA	164		143
SISTEMAS AQUOSOS	122	TIOFENO.	281	ZNO	053
BIFÁSICOS		TIOISONICOTINAMIDA	098		301
SISTEMAS EXÓTICOS	181	TITANATE	262	ZRO2-TIO2	308
SÍTIO ATIVO	173	TOTAL ENERGIES	067		
SOFTWARE	072	TPP	125		
	085	TRANSFERABILITY	144		
SOLVATAÇÃO	051	TRANSFERÊNCIA DE CARGA	314		
	286	TRANSFERÊNCIA DE	305		
SOLVATOCHROMISM	066	ELÉTRONS			
	076		306		
SOLVENT EFFECT	100	TRANSIÇÕES PROIBIDAS	192		
	101				