

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA**

**Estudo Teórico de Propriedades Espectroscópicas do
Complexo Guanina-Citosina**

Valdemir Eneas Ludwig



Dissertação apresentada ao
Instituto de Física para a
obtenção do título de
Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Sylvio R. A. Canuto

Handwritten signature of Sylvio Canuto.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Sylvio R. A. Canuto (USP)

Prof. Dr. Antonio Carlos Borin (IQ/USP)

Prof. Dr. Willian Ricardo Rocha (UFJF)

São Paulo
2001

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

SBI-IFUSP



305M810T3500

535.8/SP

L948e

M

ex. 2

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Ludwig, Valdemir Eneias

Estudo Teórico das Propriedades Espectroscópicas do
Complexo Guanina-Citosina.
São Paulo, 2001.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física – Departamento de Física dos Materiais
e Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Sylvio R. Accioly Canuto
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Propriedades Espectroscópicas;
2. Ligações de Hidrogênio;
3. Bases Nitrogenadas;
4. Guanina; 5. Citosina

USP/IF/SBI-027/2001

Agradecimentos

Ao prof. Sylvio pela orientação, amizade e incentivo em todas as etapas da dissertação. Foi muito gratificante trabalhar com o prof. Sylvio principalmente pelo sua maneira simples e descontraída porém com muito profissionalismo de tratar a física, de forma que, ao final dessa dissertação posso afirmar que cresci tanto profissionalmente como também pessoalmente.

Aos colegas de grupo: Agustinho, Andréa, Daniel, Eduardo, Eudes, Herbert, Ivam, Luís, Puspito, Kaline, Rivelino e Thaciana pelo companherismo, amizade que tornaram os dias de trabalho mais agradáveis.

Aos colegas de apartamento: Antônio, Eguimar, Fábio e Rúbens pela camaradagem e boa convivência.

Aos meus familiares pelo incentivo e apoio em todos os momentos de minha vida, que souberam compreender os longos períodos de minha ausência.

À secretária Marisa que com muito dinamismos soube resolver os problemas burocráticos.

Às agências financiadoras CNPq e FAPESP.

Índice

Resumo	4
Abstract	5
1 Introdução	6
2 Métodos Teóricos	10
2.1 O problema eletrônico	12
2.2 Teoria de perturbação	16
2.3 Teoria do funcional da densidade	18
2.4 Métodos semi-empíricos	20
3 Espectroscopia Molecular	22
3.1 Introdução	22
3.2 O espectro vibracional	23
3.3 O espectro eletrônico	27
4 Efeitos Solvente: O Método de Campo de Reação (SCRF)	29
5 Ligações de Hidrogênio	32
5.1 Aspectos teóricos	32
5.2 Técnicas espectroscópicas no estudo de ligações de hidrogênio	33
5.3 A superposição de bases	34
6 Resultados e Discussões	36
6.1 Propriedades estruturais	36
6.1.1 O complexo citosina-guanina (WC)	45
6.1.2 Energia de ligação	52
6.2 Espectro Vibracional	55
6.2.1 O espectro vibracional da citosina	56
6.2.2 O espectro vibracional da guanina	59
6.2.3 O sistema citosina-guanina	63
6.3 Espectro UV Visível	73

6.3.1 Espectro UV-visível da citosina 73

6.3.2 Espectro UV-visível da guanina 77

6.3.3 O complexo citosina-guanina 79

6.3.4 O Efeito do Solvente no Espectro Eletrônico do Complexo C-G 84

7 Conclusão **88**

Referências Bibliográficas **90**

Resumo

Nesta dissertação são estudados os fenômenos de modificação estrutural e espectroscópica dos ácidos nucleicos em função da estrutura de Watson-Crick em solução aquosa.

Os estudos são realizados em condições de pH variando de 1,0 a 12,0, com o intuito de observar a influência do pH na perturbação de equilíbrio de bases nitrogenadas e na formação de complexos base-base e base-base-base.

Os resultados obtidos são comparados com os dados da literatura e com os dados obtidos para o complexo citosina-guanina em solução aquosa.

Os estudos são realizados em condições de pH variando de 1,0 a 12,0, com o intuito de observar a influência do pH na perturbação de equilíbrio de bases nitrogenadas e na formação de complexos base-base e base-base-base.

Os resultados obtidos são comparados com os dados da literatura e com os dados obtidos para o complexo citosina-guanina em solução aquosa.

Os estudos são realizados em condições de pH variando de 1,0 a 12,0, com o intuito de observar a influência do pH na perturbação de equilíbrio de bases nitrogenadas e na formação de complexos base-base e base-base-base.

Os resultados obtidos são comparados com os dados da literatura e com os dados obtidos para o complexo citosina-guanina em solução aquosa.

Os estudos são realizados em condições de pH variando de 1,0 a 12,0, com o intuito de observar a influência do pH na perturbação de equilíbrio de bases nitrogenadas e na formação de complexos base-base e base-base-base.

Os resultados obtidos são comparados com os dados da literatura e com os dados obtidos para o complexo citosina-guanina em solução aquosa.

Resumo

Nesta dissertação estudamos teoricamente as modificações estruturais e espectroscópicas decorrentes da interação guanina-citosina na estrutura de Watson-Crick com três ligações de hidrogênio.

Utilizando métodos *ab initio* Hartree-Fock, teoria de perturbação de segunda ordem e teoria do funcional da densidade empregando os funcionais B3LYP, BP86 com diferentes funções base otimizamos a geometria da guanina, citosina e do complexo guanina-citosina. As modificações estruturais devido à complexação são analisadas e comparadas entre si e com os resultados experimentais existentes. A energia de ligação é obtida usando os mesmos métodos em que a molécula foi otimizada e corrigida devido ao erro de superposição de bases e as energias de ponto zero. Os nossos resultados obtêm uma energia de ligação em boa concordância com os resultados experimentais, mas superestima este valor por 1-2 kcal/mol.

O espectro infra-vermelho é calculado e uma análise detalhada é feita da mudança das frequências vibracionais devido à formação do complexo. Analogamente o espectro UV-visível é calculado para a guanina citosina e para o complexo usando o método INDO/S nas estruturas otimizadas. Os resultados mostram deslocamentos de até 1500 cm^{-1} devido a formação do complexo. Adicionalmente uma transição de baixa intensidade associada com a transferência de carga da guanina para a citosina é identificada. Finalmente, os efeitos de solventes (água) são estimados usando-se o modelo de campo de reação auto-consistente.

Abstract

In this dissertation we have studied theoretically the structural and spectroscopic changes upon the cytosine-guanine formation in the Watson-Crick structure with three hydrogen bonds.

Using *ab initio* Hartree-Fock method, second order perturbation theory and density functional theory (B3LYP, BP86) with different basis functions we have optimized the geometry of guanine, cytosine and the complex cytosine-guanine. The structural changes are analyzed and compared with one other and with experimental results. The binding energy is obtained using the same methods and corrected for bases set superposition error and zero-point energies. Our results are in good agreement with the experimental results but still overestimate it by a 1-2 kcal/mol.

The infra-red spectrum is calculated and a detailed analysis is made considering the vibrational frequency changes due to the complex formation. In an analogous way, the UV visible spectrum is calculated for cytosine-guanine and for the complex obtained using the INDO/S method in the optimized structures. The results show transition shifts up to 1500 cm^{-1} due to the complex formation. In addition, transition of low intensity associated with a charge transfer from guanine to cytosine is identified. Finally, the effects of solvents on the calculated UV-visible spectra are estimated using the self consistent reaction field method.

Capítulo 1

Introdução

Durante a evolução dos seres vivos a natureza elegeu uma molécula para o comando e coordenação de todas as atividades celulares, além de conter todas as informações das características hereditárias a serem transmitidas a um novo indivíduo. Esta molécula é o ácido desoxirribonucleico (ADN) (*ou do inglês, DNA (desoxiribonucleic acid)*).

O DNA é o principal constituinte do cromossomo (figura 1.1) e é formado por uma cadeia polimérica longa composta por três diferentes tipos de moléculas: bases nitrogenadas (guanina, citosina, timina e adenina), açúcares (pentoses) e grupos fosfatos (figura 1.2). A estrutura e organização tridimensional das moléculas formadoras do DNA tal qual a conhecemos hoje, foi proposta inicialmente em 1953 por James Watson e Francis Crick [1] baseados em estudos de difração de raios X.

Até a década de 70 o DNA era o componente celular mais difícil de ser analisado. A partir da década de 70, novas técnicas experimentais combinadas com a evolução de métodos computacionais permitiram grandes avanços no estudo de propriedades físico-químicas das moléculas constituintes do DNA isoladas. Este estudo tem se intensificado ainda mais nos anos recentes com o seqüenciamento do genoma humano [2, 3].

Encontramos na literatura inúmeros resultados teóricos e experimentais sobre pro-

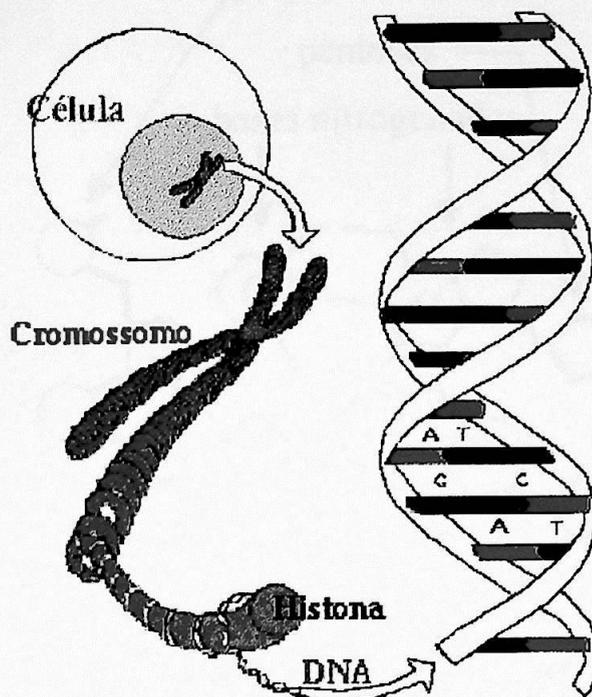


Figura 1.1: Estrutura do DNA na célula.

priedades geométricas, espectroscópicas e eletrônicas das bases nitrogenadas isoladas. Resultados recentes têm demonstrado a eficiência dos métodos Hartree-Fock e teoria de perturbação de segunda ordem (MP2) no cálculo de propriedades geométricas e dos métodos de funcional da densidade (DFT) no cálculo do espectro vibracional das bases isoladas. No entanto, há uma carência de estudos que tratam de complexos de bases, mais especificamente sobre modificações que são introduzidas nas propriedades físico-químicas quando ocorre a complexação de duas bases nitrogenadas e do comportamento destas propriedade em solução. Neste sentido, é nosso principal objetivo neste trabalho investigar o comportamento de propriedades físico-químicas na formação das três ligações de hidrogênio entre as

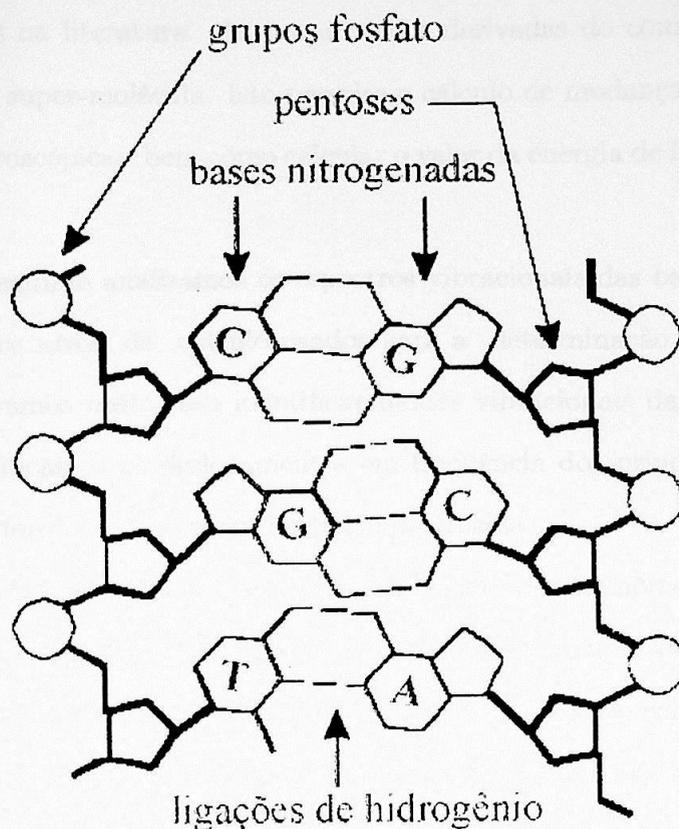


Figura 1.2: Estruturas que compõem a molécula do DNA.

base guanina e citosina. Para tanto fizemos um estudo comparativo entre as propriedades das bases isoladas e propriedades do complexo (citosina-guanina). Isto nos permitirá encontrar a influência das ligações de hidrogênio em propriedades geométricas, espectro vibracional e espectro eletrônico. Além disso, obtivemos resultados para propriedades do espectro eletrônico do complexo em meio solvente usando o método de campo de reação.

Assim a primeira parte de nosso estudo resumiu-se na otimização *ab initio* das bases guanina e citosina em diferentes níveis de cálculo Hartree-Fock, teoria de perturbação MP2 e teoria do funcional da densidade empregando os funcionais BP86 e B3LYP. Os resultados obtidos para as propriedades geométricas (distância de ligação, ângulos diedrais e constantes rotacionais) são comparados com resultados experimentais e outros resultados

teóricos já existentes na literatura. As propriedades derivadas do complexo são tratadas usando o método da super-molécula. Isto permite o cálculo de mudanças nas propriedades geométricas e espectroscópicas, bem como calcular o valor da energia de formação da ligação do complexo.

Na etapa seguinte analisamos os espectros vibracionais das bases separadas e do complexo nos mesmos níveis de cálculo usados para a determinação das propriedades geométricas. Procuramos neste caso identificar modos vibracionais das bases isoladas no complexo, assim verificamos os deslocamentos em frequência dos principais modos vibracionais associados à formação do complexo guanina-citosina.

Na etapa final calculamos o espectro UV-visível dos monômeros e do complexo usando o método semi-empírico INDO/S. No caso das bases usamos as geometrias obtidas em diferentes níveis de cálculo HF, MP2 e DFT(B3LYP). No caso do complexo usamos apenas a geometria obtida com o método HF, que melhor reproduziu os espectros de absorção experimentais no caso dos monômeros. Em estudo semelhante ao feito para o espectro vibracional identificamos as mudanças no espectro através dos deslocamentos em frequência das bandas de absorção mais intensas entre os monômeros isolados e o complexo. Além disso calculamos correções devido ao efeito do solvente no espectro eletrônico do complexo usando o método de Campo de Reação.

Capítulo 2

Métodos Teóricos

No estudo de sistemas atômicos e moleculares, a interação coulombiana desempenha um papel fundamental. Desta forma um sistema quântico, como uma molécula, possui dezenas ou até centenas de núcleos e elétrons, que interagem mutuamente. Este sistema, segundo as leis da mecânica quântica, pode ser descrito por uma função de onda que representa o estado do sistema,

$$|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)\rangle \quad (2.1)$$

onde $x = \{r, R; \sigma\}$ representa as coordenadas espaciais (nucleares e eletrônicas R e r respectivamente) e σ representa os estados de spin S_z $\alpha = \frac{1}{2}\alpha$ e $\beta = -\frac{1}{2}\beta$. Vale ressaltar que além das variáveis espaciais e de spin, existe também a variável temporal que no nosso caso não será tratada, pois lidaremos com estados estacionários

A interpretação física associada a este sistema quântico é que o módulo quadrado da função 2.1,

$$\Psi^*(R)\Psi(R)dR \quad (2.2)$$

é a probabilidade de o elétron estar em um volume dx .

Como a função 2.1 representa o estado estacionário do sistema quântico, esta deve satisfazer a equação de Schrödinger independente do tempo

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.3)$$

onde H é o operador hamiltoniano e E é a energia total do sistema. Para os sistemas moleculares o hamiltoniano será dado como a soma da energia cinética dos núcleos T_N , a energia cinética dos elétrons T_e , a energia de interação entre os núcleos V_{NN} , a energia de interação entre os elétrons V_{ee} e a energia de interação entre elétrons e núcleos V_{eN} :

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{ee} + V_{eN} \quad (2.4)$$

onde

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^N \frac{\nabla_a^2}{M_a} \quad (2.5)$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (2.6)$$

$$V_{NN} = e^2 \sum_{a<b=1}^N \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|} \quad (2.7)$$

$$V_{ee} = e^2 \sum_{i<j=1}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.8)$$

$$V_{eN} = -e^2 \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{|r_i - R_a|} \quad (2.9)$$

em que usamos a variáveis n para definir os elétrons e N para definir os núcleos.

A solução da equação 2.3 para sistemas de muitos corpos é tratada de forma aproximada. A primeira aproximação usada é a de Born-Oppenheimer [4], que considera o fato dos elétrons serem muito mais leves que os núcleos e assim acompanham qualquer

movimento nuclear. Desta forma, uma boa aproximação é considerar o movimento eletrônico para uma dada configuração nuclear fixa, desacoplando assim o movimento eletrônico do nuclear. Assim, podemos escrever o estado $|\Psi\rangle$ da forma

$$|\Psi\rangle = |\Phi_{el}(r_i, R_i)\phi(R_i)\rangle \quad (2.10)$$

onde o estado $\Phi_{el}(r_i, R_i)$ tem as coordenadas nucleares como parâmetros. Até o momento, não há uma dedução rigorosa desta aproximação. O que podemos afirmar é que o erro devido ao desacoplamento entre o movimento nuclear e eletrônico é relativamente pequeno comparado com os erros cometidos na aproximação da equação de Schrödinger para muitos elétrons, desde que os estados eletrônicos Φ_{el} não apresentam degenerescências ou quase-degenerescências.

Usando a separação de variáveis, podemos reescrever a equação de Schrödinger para os estados eletrônicos na seguinte forma

$$(T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN})|\Phi_{el}\rangle = E_{el}|\Phi_{el}\rangle \quad (2.11)$$

$$(T_N + E_{el})|\phi\rangle = E|\phi\rangle \quad (2.12)$$

Assim chegamos a um resultado onde dada uma configuração nuclear resolvemos o problema eletrônico e em seguida resolvemos o problema nuclear.

Na próxima seção trataremos do problema eletrônico com a introdução da aproximação de Hartree-Fock para obter uma solução aproximada da equação 2.11.

2.1 O problema eletrônico

Partindo da equação 2.11, vemos de imediato, que ela expressa o problema de n elétrons mutuamente interagentes e resulta em equações diferenciais acopladas que só

podem ser resolvidas exatamente para $n = 1$. A solução deste problema, proposta por Hartree, Fock e Slater, sugere que escrevamos a função Φ_{el} como um produto anti-simétrico de funções de um elétron, denominado determinante de Slater

$$|\Phi_{el}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \cdots & \varphi_n(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \cdots & \varphi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_n) & \varphi_2(x_n) & \cdots & \varphi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

onde o fator $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ é a constante de normalização e as funções $\varphi_i(x_i)$ são funções ortonormais de coordenadas espaciais e de spin, denominados spin-orbitais. Estas funções podem ser separadas em uma função espacial ψ e uma função de spin σ

$$\varphi_i(x_i) = \psi_i(r_i) \sigma_i \quad \text{onde } \sigma = \alpha \text{ ou } \beta \quad (2.14)$$

Escrita na forma de um determinante a função Φ_{el} é anti-simétrica com respeito à troca de quaisquer dois elétrons; ou seja, a função troca de sinal quando trocamos as coordenadas das partículas e desta forma é condizente com o princípio de exclusão de Pauli.

O princípio variacional, estabelece que o valor esperado do hamiltoniano para uma função normalizada qualquer Φ_{el} é o limite superior para a energia exata do estado fundamental, ou seja

$$\langle \Phi_{el} | H | \Phi_{el} \rangle \geq E_{exata} \quad \text{onde} \quad E_{exata} = \langle \Phi_{exata} | H | \Phi_{exata} \rangle. \quad (2.15)$$

Desta forma, um procedimento prático consiste em usar o princípio variacional com a função de onda constituída de um determinante de Slater. O processo de minimização da energia consiste basicamente no uso da técnica dos multiplicadores indeterminados de Lagrange [5] que são usados para a minimização do funcional

$$\mathcal{L}[\Phi] = \langle \Phi | H | \Phi \rangle - E (\langle \Phi | \Phi \rangle - 1) \quad (2.16)$$

onde E , neste caso, é o multiplicador de Lagrange.

Usando condições de vínculo para os spins orbitais $\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle - \delta_{ab} = 0$ além de transformações unitárias entre determinantes, obtemos a equação de autovalores de Hartree-Fock

$$F(\chi_1) |\varphi_i(\chi_1)\rangle = \epsilon_i |\varphi_i(\chi_1)\rangle \quad (2.17)$$

onde ϵ_i é a energia do orbital i e $F(\chi_1)$ é o operador de uma partícula de Hartree-Fock

$$F(\chi_1) = h(\chi_1) + \sum_j [2J_j(\chi_1) - K_j(\chi_1)] \quad (2.18)$$

e

$$h(\chi_1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - e^2 \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{|r_1 - R_a|} \quad (2.19)$$

$$J_j(\chi_1) \varphi_i(\chi_1) = \left[\int \varphi_j(\chi_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_j(\chi_2) dr_2 \right] \varphi_i(\chi_1) \quad (2.20)$$

$$K_j(\chi_1) \varphi_i(\chi_1) = \left[\int \varphi_j(\chi_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_i(\chi_2) dr_2 \right] \varphi_j(\chi_1) \quad (2.21)$$

O primeiro termo do operador de Hartree-Fock 2.18 decorre da energia cinética do elétron e o potencial de interação entre o elétron e os núcleos. Os operadores $J(\chi_1)$ e $K_j(\chi_1)$ definidos pelas equações 2.20 e 2.21 são os operadores de Coulomb e de troca. O termo de Coulomb descreve a interação entre o elétron 1 e os outros elétrons descritos através de um potencial médio e o termo de troca provém da antissimetria da função de onda eletrônica. Uma dedução rigorosa das equações de Hartree-Fock pode ser encontradas nas referências [6] e [7].

As equações de Hartree-Fock podem ser simplificadas, deixando-as dependentes somente de coordenadas espaciais, através da integração nas variáveis de spin. Neste caso para um sistema de camada fechada, as equações podem ser escritas da seguinte forma

$$F(r_i) \psi_i(r_i) = \epsilon_i \psi_i(r_i) \quad (2.22)$$

$$\epsilon_i = 2 \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} h_{ii} + \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} 2J_{ij} - K_{ij} \quad (2.23)$$

Como o operador de Fock depende das auto-funções ϕ_i o procedimento para a solução da equação de Hartree-Fock deve ser auto-consistente. Um procedimento consiste na expansão das funções de Hartree-Fock em um conjunto completo de funções base conhecidas $g(\tau)$

$$\phi_i(\tau) = \sum_{v=1}^k c_{iv} g_v(\tau) \quad (2.24)$$

onde k é o número de funções base do conjunto. Desta forma, o problema de determinar os orbitais moleculares ϕ_i se transforma no problema de calcular os coeficientes c_{iv} .

A substituição da expansão 2.24 na equação de autovalores conduz às equações de Hartree-Fock-Roothaan [7]

$$\sum_v (F_{jv} - \epsilon_i S_{jv}) c_{iv} = 0 \quad j = 1, 2, \dots \quad (2.25)$$

$$F_{jv} = \langle g_j | F | g_v \rangle \quad S_{jv} = \langle g_j | g_v \rangle \quad (2.26)$$

impõe a condição de que o determinante $\det(F_{jv} - \epsilon_i S_{jv})$ seja zero. Desta forma partimos da escolha de coeficientes c_{iv} a partir dos quais podemos calcular valores iniciais para os operadores F_{jv} e S_{jv} e com a condição anterior obtém-se os autovalores ϵ_i e assim podemos determinar os novos coeficientes c_{iv} . Este processo repete-se até que a mudança no valor dos coeficientes entre o dois passos sucessivos seja menor que um critério estabelecido para a convergência.

Nesta seção todo tratamento da interação eletrônica teve como base uma aproximação do campo médio. Neste caso, desprezamos o movimento correlacionado dos elétrons. Podemos definir a energia de correlação como a diferença entre a energia não relativística exata e a obtida com o método de Hartree-Fock (HF).

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (2.27)$$

Atualmente existem vários métodos que tratam da inclusão do efeito da correlação eletrônica. Conceitualmente o método mais simples é o da interação de configuração

(CI) [6] que usa as soluções de HF como ponto de partida ou configuração de referência. As outras configurações são geradas permitindo a excitação dos elétrons para os orbitais virtuais (desocupados). Outra forma de tratamento largamente utilizada é a teoria de perturbação de muitos corpos [6]. Este método considera o hamiltoniano do sistema como uma soma de duas partes: o hamiltoniano de Hartree-Fock mais um hamiltoniano correspondente a correlação eletrônica. O método do funcional da densidade (DFT) [8, 9], tem sido outro método muito usado recentemente no cálculo de propriedades de moléculas e usa como parâmetro fundamental a densidade eletrônica do sistema. Todos estes métodos serão discutidos com mais detalhe nas próximas seções. Nesta dissertação estes métodos foram utilizados usando-se expansões em funções base gaussianas [6].

2.2 Teoria de perturbação

Como visto na seção anterior, o uso de funções de uma partícula na descrição do sistema multieletrônico leva a um modelo em que cada partícula interage com as outras segundo um potencial médio. Desta forma, desprezamos detalhes da interação eletrônica. Para introduzir a correlação eletrônica uma alternativa é a utilização de abordagens perturbativas da equação de Schrödinger independente do tempo. Em nossa abordagem utilizaremos a formulação de Rayleigh-Schrödinger [6].

Em teoria de perturbação o hamiltoniano é composto de duas partes, um termo de ordem zero H^0 , do qual devemos conhecer um conjunto completo de autofunções $H^0|\varphi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\varphi_i^{(0)}\rangle$ e um termo perturbativo V

$$H = H^0 + \lambda V \quad (2.28)$$

Expandindo em série de Taylor as autofunções e os autovalores do hamiltoniano perturbado e usando normalizações convenientes, obtemos expressões para as diversas ordens da expansão

$$\begin{aligned}
H^0|\varphi_i^{(0)}\rangle &= E_i^{(0)}|\varphi_i^{(0)}\rangle & (2.29) \\
H^0|\varphi_i^{(1)}\rangle + V|\varphi_i^{(0)}\rangle &= E_i^{(0)}|\varphi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)}|\varphi_i^{(0)}\rangle \\
H^0|\varphi_i^{(2)}\rangle + V|\varphi_i^{(1)}\rangle &= E_i^{(0)}|\varphi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)}|\varphi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)}|\varphi_i^{(0)}\rangle \\
H^0|\varphi_i^{(3)}\rangle + V|\varphi_i^{(2)}\rangle &= E_i^{(0)}|\varphi_i^{(3)}\rangle + E_i^{(1)}|\varphi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(2)}|\varphi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(3)}|\varphi_i^{(0)}\rangle
\end{aligned}$$

multiplicando ambas as expressões por $\langle\varphi_i^{(0)}|$, obtemos expressões para as energias em ordens de perturbação

$$E_i^{(1)} = \langle\varphi_i^{(0)}|V|\varphi_i^{(0)}\rangle \quad (2.30)$$

$$E_i^{(2)} = \sum_n \frac{|\langle\varphi_i^{(0)}|V|\varphi_n^{(0)}\rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned}
E_i^{(3)} &= \sum_{nm} \frac{\langle\varphi_i^{(0)}|V|\varphi_n^{(0)}\rangle\langle\varphi_n^{(0)}|V|\varphi_m^{(0)}\rangle\langle\varphi_m^{(0)}|V|\varphi_i^{(0)}\rangle}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})(E_i^{(0)} - E_m^{(0)})} - \\
&E_i^{(1)} \sum_n \frac{|\langle\varphi_i^{(0)}|V|\varphi_n^{(0)}\rangle|^2}{(E_i^{(0)} - E_n^{(0)})^2}, \text{ etc.}
\end{aligned} \quad (2.32)$$

A implementação da teoria de perturbação a problema de muitos corpos, pode ser feita através das idéias de Møller-Plesset (MP). Neste método a energia de Hartree-Fock vista na seção anterior, é considerada correta até a primeira ordem em teoria de perturbação [6]

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)}. \quad (2.33)$$

Sendo assim, a contribuição da correlação aparece a partir dos termos de segunda ordem

$$E_{corr} = E^{(2)} + E^{(3)} + \dots, \quad e \quad (2.34)$$

$$E_{exato} = E_{HF} + E_{corr}. \quad (2.35)$$

Desta forma, a energia eletrônica é obtida através de um cálculo auto-consistente e em seguida adicionamos os termos referentes à correlação até a ordem desejada. Isto significa que em um cálculo MP2 adicionamos o termo perturbativo de segunda ordem

$$E^{(MP2)} = E_{HF} + E^{(2)} \quad (2.36)$$

2.3 Teoria do funcional da densidade

Outro tratamento para a resolução da equação 2.11 é o uso da teoria do funcional da densidade. A grande vantagem deste método sobre os métodos *ab initio* convencionais descritos acima, está no ganho computacional, uma vez que, neste método o esforço computacional no estudo de um sistema modelado por n funções base, cresce com n^3 , enquanto nos métodos pós HF como teoria de perturbação descrita na seção anterior e interação de configuração, este aumento se dá na ordem de n^4 ou n^5 . A idéia básica formulada por Hohenberg, Kohn e Sham [8, 9] é descrever um sistema de muitos elétrons a partir de uma função ρ_0 que representa a densidade do estado fundamental do sistema. A justificativa formal para DFT vem do teorema de Hohenberg-Kohn, que em sua formulação original é aplicável ao estado fundamental de um sistema de partículas que obedecem à estatística de Fermi-Dirac em um potencial externo. O teorema propõe o seguinte:

1) Todas as propriedades do estado fundamental de um sistema de elétrons é um funcional único da densidade eletrônica.

2) O funcional referido em (1) tem seu valor mínimo para a densidade correta do estado fundamental.

Desta forma, o primeiro passo para a resolução da equação é expressar a energia em

termos da densidade eletrônica ρ_0 . Para resolver o problema Kohn e Sham [9] propuseram um sistema auxiliar não interagente, sujeito a um potencial externo $v_{ext}(\vec{r})$ e com a mesma densidade do sistema interagente. A energia do novo sistema pode ser escrita da forma

$$E[\rho] = -T[\rho_0] + \int v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}(\rho) \quad (2.37)$$

onde $T[\rho_0]$ é a energia cinética dos elétrons. Neste caso toda a ignorância na descrição da interação entre os elétrons se encontra no termo de $E_{xc}(\rho)$ uma vez que o valor dos outros termos são bem conhecidos. Desta forma, o desafio maior é encontrar uma boa aproximação para este termo.

Hohenberg e Kohn mostraram que para sistemas em que a densidade varia pouco com a posição, a energia de troca-correlação pode ser escrita como a integral da densidade local ($\rho(r)$) vezes a energia de troca e correlação de uma partícula $\varepsilon_{xc}(\rho)$ em um sistema homogêneo

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) \quad (2.38)$$

Esta aproximação é conhecida como LDA (*local density approximation*). Por conveniência numérica a energia de troca e correlação por partícula ε_{xc} pode ser escrita como uma soma da energia de troca ε_x e de correlação ε_c

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (2.39)$$

onde, para um gás de elétrons homogêneo o termo de troca é da forma

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (\rho(\vec{r}))^{\frac{1}{3}} \quad (2.40)$$

Usando como vínculo a invariância do número total de elétrons, obtemos através do princípio variacional a equação de Kohn-Shan [10].

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{d[\rho \varepsilon_{xc}(\rho)]}{d\rho(\vec{r})} \right) \phi^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_{KS} \phi^{KS}(\vec{r}) \quad (2.41)$$

onde $\phi_{KS}(r)$ são os orbitais de Kohn-Sham. A densidade é então calculada a partir destes orbitais, $\rho = \sum_i^{occ} |\phi_{KS}^i|^2$.

A aproximação da densidade local não é uma boa aproximação para a grande parte dos sistemas, uma vez que é necessário levar em conta as variações na densidade eletrônica. Uma correção usada com grande frequência é incluir na função de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$ o gradiente da densidade local.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (2.42)$$

Esta aproximação é usualmente conhecida como GGA (*generalized gradient approximation*). Na literatura existem várias propostas, as mais usadas são baseadas nos trabalhos de Perdew [11], Becke [12], Perdew e Wang [13] e Langreth e Perdew [14]. Além da correção com os gradientes da densidade podemos expressar o funcional em termos dos conjuntos de spins up α e spins down β .

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (2.43)$$

Para o nosso cálculo, usamos as GGA's B3LYP e BP86 que usam como termo de troca os funcionais de Beck [12, 15]. Os termos de correlação são descritos através dos funcionais de Lee, Yang e Parr [16] e de Perdew [11] para os funcionais de B3LYP e BP86 respectivamente.

2.4 Métodos semi-empíricos

Além dos métodos *ab initio*, uma alternativa para a solução do problema é baseada na parametrização da equação de Hartree-Fock. Estes métodos dividem-se de uma forma geral em duas categorias: os que utilizam um hamiltoniano descrito em termos de funções de um elétron (método de Hückel)[17, 18] e os que incluem adicionalmente termos de repulsão de dois elétrons (aproximação ZDO- Zero Diferencial Overlap).

A aproximação ZDO consiste em reescrever o operador de HF sujeito à condição

$$(ab|cd) = \delta_{ab}\delta_{cd} (aa|bb) \quad (2.44)$$

para o termo de dois elétrons. Isto significa que para um termo do operador de Hartree-Fock, genérico

$$(ab|cd) = \int \theta_a^*(1) \theta_b(1) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \theta_c^*(2) \theta_d(2) dr_1 dr_2 \quad (2.45)$$

o produto $\theta_a^* \theta_b$ é igual a zero quando $a \neq b$.

As integrais desprezadas com a condição acima, são compensadas com a introdução de parâmetros semi-empíricos.

Há vários métodos que utilizam a aproximação ZDO (CNDO, MINDO, PNDO, INDO, etc.) [19] Em geral estes métodos usam um conjunto de funções base de valência. Algumas parametrizações tentam reproduzir resultados obtidos com cálculos *ab initio*. Outras parametrizações buscam reproduzir resultados experimentais.

Neste trabalho apresentamos na seção 6.8 resultados para o espectro UV-visível das bases guanina e citosina isoladas e do complexo guanina-citosina isolado e em meio solvente. Usamos o método semi-empírico INDO, implementado no programa ZINDO [20]. A vantagem deste método é que utiliza parametrização espectroscópica, INDO/S [21], e tem sido aplicado com grande sucesso no estudo de espectros de absorção.

Capítulo 3

Espectroscopia Molecular

3.1 Introdução

Espectroscopia molecular é o estudo da absorção ou emissão da radiação eletromagnética pelas moléculas. Este estudo possibilita a determinação precisa de propriedades como a distância de ligação, forma, flexibilidade, etc. De acordo com a energia da radiação emitida ou absorvida podemos classificar o espectro da seguinte forma:

- espectro rotacional: formado por mudanças na energia rotacional das moléculas.
- espectro vibracional: formado por transições entre os estados vibracionais das moléculas.
- espectro eletrônico: formado por mudanças na energia devido à variações na distribuição eletrônica.

Nesta seção faremos uma breve descrição dos espectros vibracionais e eletrônicos, inicialmente aplicado a sistemas diatômicos e em seguida a um sistema com número de átomos N genérico. Sabemos que em geral propriedades químicas interessantes estão relacionados a sistemas poliatômicos. No entanto, é interessante observar o comportamento das equações em sistemas diatômicos, isto facilita a compreensão de sistemas poliatômicos.

Voltando à equação que descreve o comportamento nuclear 2.12, vemos que esta para um sistema diatômico é escrita da seguinte forma

$$\left(-\frac{\hbar}{2\mu}\nabla^2 + E_{el}(R)\right)|\phi(\vec{R})\rangle = E|\phi(\vec{R})\rangle \quad (3.1)$$

onde μ é a massa reduzida deste sistema e R é a distância entre as partículas. Um sistema de coordenadas conveniente para a resolução desta equação é o sistema de coordenadas esféricas [22]. Devido à forma que o hamiltoniano toma neste sistema de coordenadas, podemos expressar $\phi(\vec{R})$ em termos de um produto das coordenadas radiais e angulares $\phi(\vec{R}) = Y(\theta, \phi)S(R)$, onde as coordenadas angulares $Y(\theta, \phi)$ satisfazem uma equação do tipo

$$-\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right) Y(\theta, \phi) = J(J+1)\hbar^2 Y(\theta, \phi) \quad (3.2)$$

da qual obtemos as propriedades rotacionais através da consideração clássica da energia e de momento angular. As coordenadas radiais $S(R)$ satisfazem uma equação do tipo

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dS(R)}{dR} \right) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} S(R) + E(R)S(R) = E_{v,J}S(R) \quad (3.3)$$

onde os índices v e J indicam que a energia $E_{v,J}$, depende do número quântico vibracional v e do número quântico rotacional J . Devido à separação de variáveis chegamos a equações distintas para o espectro rotacional e vibracional.

3.2 O espectro vibracional

Mudanças nos níveis vibracionais resultam na absorção de radiação na região espectral do infra-vermelho. Os autovalores associados aos níveis vibracionais são obtidos a partir da equação radial 3.3.

Inicialmente assumimos que o termo rotacional $\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}$ pode ser aproximado pelo seu valor de rotor-rígido E_{rot}

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dS(R)}{dR} \right) + E_{rot} S(R) + E(R) S(R) = E_{v,J} S(R) \quad (3.4)$$

onde $E_{v,J}$ é a energia vibracional mais a energia rotacional.

A equação 3.3 pode ser escrita de uma forma simplificada através da expressão da coordenada radial da seguinte forma $S(R) = \frac{1}{R} \chi(R)$, resultando assim em

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + E(R) \right) \chi(R) = E_{vib} \chi(R) \quad (3.5)$$

Para a maioria das moléculas estáveis podemos expandir o potencial $E(R)$ em séries de potência em $R = R_e$ e usando a condição de mínimo do potencial obtemos

$$E(R) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E}{dR^2} \right) \rho^2 + \dots, \quad \rho = (R - R_e)^2 \quad (3.6)$$

Nestas condições, os autovalores da equação 3.5 tomam a forma da equação de oscilador harmônico e conseqüentemente

$$E_{vib} = E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad v = 1, 2, 3, \dots \quad (3.7)$$

Devido a aproximação harmônica a transição entre níveis vibracionais ocorre com a mudança em um quanta de energia $\Delta v = \pm 1$.

A intensidade das transições é dada pela probabilidade de transição entre níveis vibracionais

$$P = \langle \chi_i | \mu | \chi_f \rangle \quad \text{onde} \quad \mu = \mu(0) + \left(\frac{d\mu}{dq} \right)_0 + \dots \quad (3.8)$$

Desta forma as transições levam a intensidades não nulas no espectro apenas quando, durante a vibração da molécula, ocorre variação de momento de dipolo μ , uma vez que o termo $\langle \chi_i | \mu(0) | \chi_f \rangle$ é zero devido a ortogonalidade das funções vibracionais [23].

Até o momento consideramos o comportamento do espectro vibracional para sistemas diatômicos. Entretanto o interesse maior está voltado para sistemas poliatômicos. Neste caso, a descrição de um sistema de N átomos necessita de um conjunto de $3N$ coordenadas [24]. Além disso, esse sistema é descrito por um produto de estados translacionais, rotacionais e vibracionais.

$$|\phi\rangle = |\phi_t \phi_r \phi_v\rangle \quad (3.9)$$

Dado que as rotações e translações representam 6 graus de liberdades, resultará que no sistema de coordenadas descrito acima, teremos um conjunto de $3N - 6$ graus de liberdade independentes, relativos às vibrações.

No caso de pequenas oscilações em torno da posição de equilíbrio, o potencial $V(q_a)$, de um sistema poliatômico pode ser expandido em série de Taylor

$$V(q_a) = V_0 + \sum_{a=1}^l \left(\frac{\partial V}{\partial q_a} \right)_0 q_a + \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^l \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_a \partial q_b} \right)_0 q_a q_b + \dots, \quad (3.10)$$

onde o subscrito significa que o potencial e suas derivadas estão sendo tomadas nas posições de equilíbrio dos núcleos e que corresponde ao mínimo do potencial.

Podemos escolher o zero de $V(q_a)$ tal que na configuração de equilíbrio tenhamos $V_0 = 0$. O potencial apresenta também um valor mínimo quando os núcleos assumem suas posições de equilíbrio. Desse modo temos que

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_a} \right) = 0 \quad (3.11)$$

Assim, o potencial $V(q_a)$, para pequenas vibrações pode ser escrito como

$$V(q_a) \simeq \sum_{a,b=1}^{3N} C_{ab} q_a q_b, \quad (3.12)$$

onde

$$C_{ab} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_a \partial q_b} \right) = C_{ba} \quad (3.13)$$

É possível eliminar o termos cruzados na expressão para o potencial introduzindo as coordenadas normais, Q_a , através da seguinte transformação linear.

$$Q_a = \sum_{b=1}^{3N} l_{ab} q_b. \quad (3.14)$$

Os coeficientes l_{ab} são escolhidos de maneira que, em termos das coordenadas normais de vibração, os operadores energia cinética e potencial tenham as formas

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^{3N} (\nabla_Q^2)_a, \quad (3.15)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{3N} \lambda_a Q_a^2 \quad (3.16)$$

onde λ são coeficientes dependentes das constantes de força da molécula.

A equação 2.12 pode ser escrita em termos das coordenadas normais de vibração

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^{3N} (\nabla_Q^2)_a - \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{3N} \lambda_a Q_a^2 \right) |\phi\rangle = E|\phi\rangle \quad (3.17)$$

Nesta equação, 6 autovalores, aqueles ligados às translações e rotações, serão nulos. Desse modo, o estado $|\phi\rangle$ não depende mais dos graus de liberdade associados as translações e rotações, e assim a equação 2.12 resulta em $3N - 6$ equações da forma.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \nabla_{Q_n}^2 + \frac{1}{2} \lambda_n Q_n^2 \right) |\phi_v\rangle = E|\phi_v\rangle \quad (3.18)$$

A solução destas equações são os autovalores do oscilador harmônico

$$E_n = \left(v_n + \frac{1}{2} \right) h\nu_n \quad (3.19)$$

e o espectro vibracional pode então ser definido como

$$\gamma = \frac{1}{h} \left(E_{v_1', v_2', \dots, v_{3N-6}} - E_{v_1'', v_2'', \dots, v_{3N-6}''} \right) \quad (3.20)$$

assim como no caso diatômico as transições entre níveis vibracionais ocorrem obedecendo regras de seleção.

3.3 O espectro eletrônico

As transições entre diferentes níveis eletrônicos de modo análogo às transições entre os níveis vibracionais e rotacionais ocorre por absorção ou emissão de radiação eletromagnética. Todavia as diferenças de energia entre os diferentes níveis eletrônicos são da ordem de 10^4 a 10^5 cm^{-1} correspondendo a transições na região do visível e do ultra-violeta.

Durante a transição eletrônica ocorre também variações da energia vibracional e rotacional. Dessa forma uma transição no visível e no ultravioleta se estende por vários comprimentos de onda constituindo uma banda.

Uma grandeza freqüentemente usada para caracterizar as intensidades de absorção é a força de oscilador f . Esta grandeza está relacionada com o quadrado do momento dipolar da transição entre dois estados l e m

$$f_{lm} = \frac{8\pi^2 c\nu m}{3he^2} |\mu_{lm}|^2 \quad \text{e} \quad \mu_{lm} = \int \phi_m^* \vec{\mu} \phi_l d\tau \quad (3.21)$$

onde m é a massa, e é a carga do elétron, ν é a freqüência de absorção e ϕ é um produto da função de onda eletrônica e nuclear. A intensidade relativa das bandas de uma progressão vibracional fornece informações sobre a posição dos mínimos dos estados eletrônicos fundamental e excitado. Para obter tal informação é necessário utilizar o princípio de Franck-Condon. Este princípio está baseado no fato de que o movimento eletrônico é

muito mais rápido que o movimento nuclear (pela diferença de massa), de modo que a transição eletrônica ocorre em um tempo muito mais curto $\approx 10^{-18}s$ comparado com o tempo necessário para o movimento nuclear $\approx 10^{-12}s$. Dessa forma as transições podem ser consideradas verticais no sentido de que a distância internuclear do estado final é a mesma que a do estado inicial.

Capítulo 4

Efeitos Solvente: O Método de Campo de Reação (SCRF)

É fato bem conhecido que propriedades geométricas, espectroscópicas e elétricas de moléculas são afetadas pelo meio em que estas se encontram [25, 26, 27]. Desta forma é de grande interesse, usar métodos que incluam o efeito de solvente. Estes métodos são basicamente divididos em dois grupos: métodos que usam um meio dielétrico para representar a interação soluto-solvente, conhecidos como modelos de solvente contínuo [28, 29, 30] (que será utilizado no nosso problema). Outra categoria de métodos são os modelos que representam explicitamente as moléculas do solvente [31, 32].

No modelo de campo de reação o soluto está contido em uma cavidade circundada por um dielétrico ϵ (figura 4.1). O efeito do solvente é incluído no hamiltoniano através de um termo adicional H_i

$$H_{rf} = H + H_i \quad \text{onde} \quad H_i = -\vec{\mu} \cdot \vec{R} \quad (4.1)$$

onde o termo H descreve o hamiltoniano da molécula isolada e o termo H_i descreve o acoplamento entre o operador momento de dipolo $\vec{\mu}$ e o campo, \vec{R} , gerado no interior da

cavidade devido à interação entre o momento de dipolo do soluto e o dielétrico, usualmente denominado Campo de Reação. Este campo é proporcional ao momento de dipolo $\vec{\mu}$. A constante de proporcionalidade, que descreve o grau de acoplamento soluto-solvente [33] está relacionado a constante dielétrica ϵ por meio da equação.

$$\vec{R} = g\vec{\mu} \quad \text{onde } g = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)\alpha^3} \quad (4.2)$$

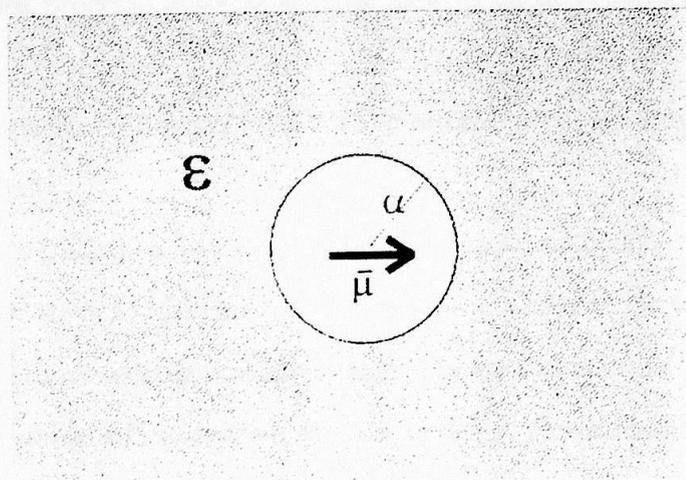


Figura 4.1: Modelo de campo de reação de Onsager. O soluto encontra-se em uma cavidade esférica de raio α e representada pelo momento de dipolo $\vec{\mu}$. Esta cavidade é envolvida por um meio dielétrico polarizável de constante dielétrica ϵ .

O único parâmetro ajustável nesta equação é o raio da cavidade α . A escolha do raio de cavidade é alvo de muitas discussões na literatura [34, 35, 36], uma vez que este parâmetro influi decisivamente no valor do campo de reação R . A aproximação mais simples é obter o raio de cavidade a partir do volume molar do soluto V_m

$$\alpha^3 = \frac{3V_m}{4\pi N} \quad (4.3)$$

onde V_m é determinado diretamente a partir do experimento (peso molecular/densidade) e N é o número de Avogadro.

A contribuição da interação soluto-solvente é adicionada ao operador hamiltoniano.

No caso HF, por exemplo,

$$[F(1) + H(1)] \varphi_i(\chi_1) = \varepsilon_i \varphi_i(\chi_1) \quad \text{onde} \quad H(1) = -\bar{\mu} \cdot \vec{R} \quad (4.4)$$

e o processo auto-consistente para o campo de reação consiste basicamente nos seguintes procedimentos:

- 1- Determinação inicial de \vec{R} a partir das auto-funções iniciais.
- 2- Início dos processo auto-consistente através da determinação dos auto-vetores da equação 4.4.
- 3- Determinação do novo $H(1)$ e $F(1)$ e retorno ao passo anterior caso não tenha ocorrido a convergência.

Por sua simplicidade o método de campo de reação autoconsistente tem sido muito utilizado. No estudo de espectroscopia de absorção no UV-visível ele tem tido um relativo sucesso principalmente no caso de solutos polares. Por ser um método contínuo ele não leva em conta as interações específicas entre o soluto e solvente. Nesta dissertação ele será usado para estimar o efeito do meio aquoso no espectro de absorção do complexo C-G ligado por três ligações de hidrogênio.

Capítulo 5

Ligações de Hidrogênio

5.1 Aspectos teóricos

A ligação de hidrogênio é constituída por um grupo molecular A-H ligado à uma molécula B. Numa visão clássica, o grupo A-H é designado como doador de prótons e a molécula B em geral com um par de elétrons isolados é o receptor de prótons. Desta forma na ligação de hidrogênio destas duas espécies químicas o átomo de hidrogênio permanece ligado covalentemente ao átomo A mas, adicionalmente, se liga fracamente ao átomo B onde está o par isolado. Este efeito leva a uma transferência de elétrons e tem como consequência o enfraquecimento da ligação covalente A-H.

As ligações de hidrogênio sob ponto de vista da energia de ligação estão localizadas em uma região intermediária entre as ligações químicas convencionais covalentes e iônicas e as interações fracas como van der Waals, dispersão, etc. Ainda com respeito a energia de ligação, G. A. Jeffrey [37] dividiu em diferente categorias:

-Ligações fortes: são formadas por grupos nos quais há uma deficiência de densidade eletrônica no grupo doador ou excesso de elétrons no grupo aceitador, fazendo com que este tipo de ligação tenha uma característica próxima às ligações iônicas.

-Ligações moderadas: são formadas em grupos que possuem o grupo A, ligado covalentemente ao átomo de hidrogênio, possui eletronegatividade comparada ao átomo de hidrogênio e o grupo aceitador B possui um par de elétrons isolados. Esta categoria de ligação está presente na maioria das ligações de hidrogênio encontradas na natureza.

-Ligações fracas: ocorrem quando o átomo de hidrogênio está ligado covalentemente a um átomo mais neutro que o próprio átomo de hidrogênio ou quando o grupo aceitador B não possui pares de elétrons isolados, mas possui elétrons do tipo π , no caso de anéis aromáticos. Esta interação apresenta comportamento semelhante ao de complexos de van der Waals com respeito energia de ligação.

5.2 Técnicas espectroscópicas no estudo de ligações de hidrogênio

Espectroscopia infra-vermelho e Raman têm sido aplicadas com grande sucesso no estudo de ligações de hidrogênio, principalmente na predição das frequências de vibração. Estas frequências dependem de propriedades importantes como a massa dos átomos que vibram, geometria molecular e forças que mantêm os átomos nas posições de equilíbrio. Conseqüentemente a espectroscopia tem condições de revelar variações das propriedades acima citadas. Uma importante propriedade das ligações de hidrogênio, verificada através do uso da espectroscopia de infra-vermelho, é o deslocamento para menores frequências do modo vibracional relacionado ao estiramento A—H, e está relacionado ao enfraquecimento desta ligação, descrito anteriormente.

Outra técnica que pode ser usada no estudo de ligações de hidrogênio é a ressonância magnética nuclear (RMN) [38, 39]. Esta técnica é capaz de detectar deslocamentos de densidade eletrônica resultantes da formação da ligação de hidrogênio.

5.3 A superposição de bases

Na seção 5.1 descrevemos algumas propriedades e características das ligações de hidrogênio, dando ênfase à energia de ligação. Nesta seção iremos tratar de procedimentos técnicos envolvidos no cálculo da energia de ligação com o uso de um conjunto truncado de funções base.

A energia de ligação é definida como a diferença entre a energia do complexo e a soma das energias dos monômeros. No entanto, como estamos usando um conjunto de funções base finito para representar o sistema, o problema torna-se mais complexo, como notado por Kester [40]. O conjunto de funções base de cada monômero está centrado em cada um de seus átomos. Para o complexo, este conjunto, naturalmente é maior pois estão presentes funções centradas nos átomos de ambos os monômeros. Deste modo, no caso do complexo há uma maior flexibilidade, ou seja, o sistema A usa as funções base do sistema B para minimizar a energia e vice-versa, o que não acontece nos monômeros isolados. Desta forma ocorre uma diminuição artificial na energia do complexo comparada com a energia calculada para os monômeros isolados. Uma possível correção proposta por Boys e Bernardi [41] sugere a inclusão em cada monômero, das funções base do outro monômero com a qual se forma o complexo, de modo que a cada monômero vão estar acrescentadas as funções base do outro monômero. Desta forma a diferença de energia pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta E = E(A \cdots B)_{A \cdots B} - [E(A)_{A \cdots B} + E(B)_{B \cdots A}] \quad (5.1)$$

onde $E(A \cdots B)_{A \cdots B}$ é a energia calculada para o complexo, $E(A)_{A \cdots B}$ é a energia calculada para o monômero A com funções base dos monômeros A e B e $E(B)_{B \cdots A}$ é a energia calculada para o monômero B com funções base dos monômeros A e B. A diferença de energia devido a esta correção é denominada BSSE¹ e esta correção sugerida por Boys e

¹BSSE, Bases Set Superposition Error.

Bernardi [41] é denominada de correção de 'counterpoise'. Nesta dissertação, a correção de counterpoise de Boys e Bernardi será usada no cálculo da energia de ligação do complexo C-G.

Capítulo 6

Resultados e Discussões

6.1. Propriedades do complexo

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com o método de campo médio de Hartree-Fock (HF) com o uso da base de funções gaussianas de 6-31G(d,p). O método de correção de counterpoise de Boys e Bernardi foi utilizado para a correção da energia de ligação do complexo. Os cálculos foram realizados com o pacote de programas Gaussian 03. Os resultados das energias de ligação e das distâncias de ligação são apresentados na Tabela 6.1. A energia de ligação do complexo C-G é de 1,23 eV. A distância de ligação C-G é de 1,34 Å. Os resultados das energias de ligação e das distâncias de ligação são apresentados na Tabela 6.1. A energia de ligação do complexo C-G é de 1,23 eV. A distância de ligação C-G é de 1,34 Å.

Os resultados das energias de ligação e das distâncias de ligação são apresentados na Tabela 6.1. A energia de ligação do complexo C-G é de 1,23 eV. A distância de ligação C-G é de 1,34 Å. Os resultados das energias de ligação e das distâncias de ligação são apresentados na Tabela 6.1. A energia de ligação do complexo C-G é de 1,23 eV. A distância de ligação C-G é de 1,34 Å.

Capítulo 6

Resultados e Discussões

6.1 Propriedades estruturais

É sabido que propriedades estruturais, espectroscópicas e elétricas são importantes no comportamento bioquímico de moléculas, em particular no caso das bases G, C, A, T (guanina, citosina, adenina, timinina) que compõem o código genético. Podemos dizer que o estudo destas propriedades para as bases isoladas, e em fase gasosa, é o primeiro passo para o entendimento da cadeia de DNA. Propriedades como momento de dipolo, distâncias de ligação e constantes rotacionais, etc. têm sido largamente estudadas usando métodos *ab initio* como Hartree-Fock [42], teoria de perturbação [43] e funcional da densidade (DFT) [44]. Recentemente este estudo tem se concentrado no estudo da interação de duas ou mais bases e na determinação do efeito do solvente sobre propriedades das bases nitrogenadas usando o método de solvente contínuo [45, 46] e métodos de solvente discreto.

Nesta seção, faremos um estudo detalhado de propriedades estruturais e elétricas (geometria, momento de dipolo, constantes rotacionais) das bases citosina e guanina (figuras 6.1 e 6.2) separadamente e em fase gasosa. Inicialmente analisaremos as propriedades geométricas usando métodos *ab initio*. Em seguida calcularemos os valores para as pro-

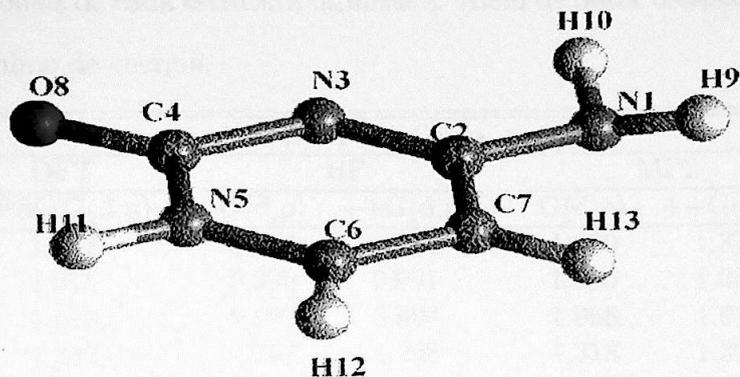


Figura 6.1: Estrutura geométrica da citosina.

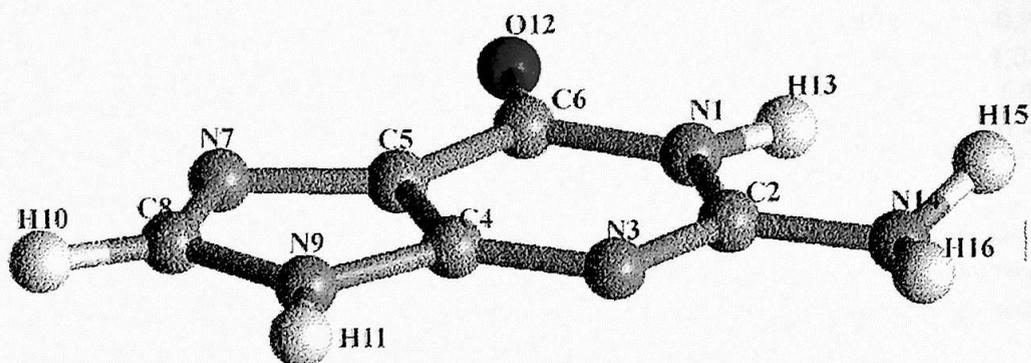


Figura 6.2: Estrutura geométrica da guanina.

priedades relacionadas à interação entre os monômeros (distância de ligação, energia de ligação).

O ponto de partida para nosso estudo foi otimizar a geometria dos monômeros (guanina e citosina) usando para isso o método de Hartree-Fock, teoria de perturbação até segunda ordem (MP2) e teoria do funcional da densidade (BP86), descritos no capítulo 2. Minimizamos a energia do sistema usando o conjunto de funções base gaussianas 6-31G(d,p) e 6-31++G(d,p) nos métodos HF e MP2 e funções base 6-31G(d,p) com o funcional (BP86). Todos os cálculos foram feitos usando o programa GAUSSIAN 98 [47]. Calculamos as

frequências vibracionais de cada estrutura otimizada. Além de obter o espectro vibracional, isto assegura o mínimo de energia.

distância(Å)	nível de cálculo					Exp.(Å)
	DFT	HF		MP2		
	BP86/G(d,p)	G(d,p)	++G(d,p)	G(d,p)	++G(d,p)	
N1-C2	1.372	1.343	1.344	1.370	1.370	1.34
N1-H9	1.015	0.990	0.991	1.006	1.007	0.87
N1-H10	1.018	0.993	0.994	1.008	1.010	0.86
C2-N3	1.332	1.297	1.298	1.318	1.321	1.337
C2-C7	1.445	1.445	1.445	1.437	1.436	1.424
N3-C4	1.38	1.362	1.361	1.382	1.381	1.364
C4-N5	1.444	1.402	1.401	1.418	1.417	1.374
C4-O8	1.238	1.197	1.199	1.226	1.231	1.234
N5-C6	1.360	1.348	1.348	1.358	1.359	1.374
N5-H11	1.019	0.994	0.995	1.009	1.011	0.88
C6-C7	1.370	1.339	1.341	1.359	1.361	1.342
C6-H12	1.094	1.074	1.074	1.081	1.081	1.01
C7-H13	1.091	1.071	1.072	1.079	1.079	0.87

Tabela 6.1: Comparação dos valores calculados da distância de ligação para a molécula citosina (fig. 6.1) usando os métodos DFT(BP86) (segunda coluna), Hartree-Fock (terceira e quarta colunas) e teoria de perturbação MP2 (quinta e sexta colunas). Na última coluna estão expostos os valores para as distâncias experimentais obtidos por Barker e Marsh [48] em difração de raios X.

Os valores obtidos para as distâncias de ligação intramoleculares da citosina e guanina são apresentados nas tabelas 6.1 e 6.2, respectivamente. Analisando estes valores, vemos que as maiores variações entre valores experimentais e calculados ocorrem em átomos e grupos ligados aos anéis pirimidínico e purínico (átomos de hidrogênio, oxigênio e grupos NH_2), isto se deve principalmente aos efeitos de vizinhança presentes nos experimentos, que faz com que os átomos externos tenham suas amplitudes de vibração reduzidas, enquanto que em fase gasosa, este efeito está ausente. Observamos que os valores das distâncias de ligação que melhor descrevem os valores experimentais são os valores obtidos com cálculos HF e MP2 com o conjunto de funções base 6-31G(d,p) e 6-31++G(d,p). No entanto é possível notar que as distâncias C-O são pobremente descritas no nível HF.

A inclusão de funções difusas no conjunto de funções base não apresenta uma

distância (Å)	nível de cálculo					Exp.(Å)
	DFT	HF		MP2		
	BP86/G(d,p)	G(d,p)	++G(d,p)	G(d,p)	++G(d,p)	
O1-C2	1.229	1.194	1.196	1.224	1.229	1.239
C2-N3	1.454	1.416	1.414	1.430	1.429	1.398
C2-C8	1.446	1.436	1.436	1.442	1.442	1.405
N3-C4	1.378	1.359	1.359	1.372	1.374	1.371
N3-H12	1.022	0.997	0.997	1.012	1.014	0.91
C4-N5	1.385	1.359	1.361	1.385	1.385	1.333
C4-N6	1.326	1.289	1.289	1.310	1.311	1.315
N5-H13	1.019	0.994	0.994	1.010	1.010	0.91
N5-H14	1.019	0.995	0.995	1.010	1.011	0.91
N6-C7	1.363	1.355	2.356	1.366	1.366	1.364
C7-C8	1.409	1.368	1.369	1.393	1.395	1.392
C7-N11	1.379	1.352	1.352	1.370	1.371	1.364
C8-N9	1.388	1.378	1.378	1.377	1.378	1.406
N9-C10	1.321	1.278	1.279	1.324	1.326	1.319
C10-N11	1.391	1.374	1.375	1.374	1.376	1.369
C10-H15	1.090	1.071	1.071	1.078	1.077	0.99
N11-H16	1.017	0.993	0.994	1.008	1.010	0.91

Tabela 6.2: Comparação dos valores calculados da distância de ligação para a molécula guanina (fig. 6.2) usando os métodos DFT(BP86) (segunda coluna), Hartree-Fock (terceira e quarta colunas) e teoria de perturbação (quinta e sexta colunas). Na última coluna estão expostos os valores para as distâncias experimentais obtidas por Thewalt et al [49] em difração de raios X.

mudança significativa nos resultados; a variação ocorre apenas na segunda ou terceira casa decimal.

Uma questão interessante está associada à localização do grupo NH_2 tanto na citosina quanto na guanina. Estudos teóricos têm divergido ao responder se o grupo NH_2 se localiza ou não no mesmo plano da molécula. Assim, analisamos esta questão detalhadamente usando sete diferentes modelos de cálculos, diferindo entre si quanto ao nível de correlação eletrônica e extensão do conjunto de funções base.

A estrutura do grupo amina NH_2 fora do plano é assimétrica como observado nas tabelas 6.3 e 6.4. Comparando os valores dos ângulos diedrais, observa-se que os ângulos diedrais N3-C4-N5-H13 e C7-C2-N1-H9, para a guanina e a citosina respectivamente, são

nível de cálculo	ângulos diedrais	
	N3-C2-N1-H10	N3-C2-N1-H9
HF/6-31G(d)	12.2	163.8
HF/6-31G(d,p)	3.4	174.8
HF/6-31G++(d,p)	0.0	179.9
MP2/6-31G(d)	14.3	155.8
MP2/6-31G(d,p)	14.1	156.6
MP2/6-31++G(d,p)	14.5	157.9
BP86/6-31G(d,p)	11.3	161.9

Tabela 6.3: Valores calculados em diferentes níveis de cálculo dos ângulos diedrais N3-C2-N1-H10 e N3-C2-N1-H9 do grupo amina referentes à citosina.

nível de cálculo	ângulos diedrais	
	N3-C4-N5-H13	N3-C4-N5-H14
HF/6-31G(d)	31.5	169.9
HF/6-31G(d,p)	28.6	170.5
HF/6-31++G(d,p)	28.5	170.1
MP2/6-31G(d)	43.4	171.7
MP2/6-31G(d,p)	42.6	171.3
MP2/6-31++G(d,p)	40.9	171.2
BP86/6-31G(d,p)	36.3	169.7

Tabela 6.4: Valores calculados em diferentes níveis de cálculo dos ângulos diedrais N3-C4-N5-H13 e N3-C4-N5-H14 do grupo amina referentes à guanina.

maiores que os ângulos N3-C4-N5-H14 e N3-C2-N1-H10. Isto se deve ao fato de que além da piramidização há uma repulsão entre os átomos de hidrogênio H9 e H13 no caso da citosina e H12 H13 no caso da guanina.

Analisando os resultados da tabela 6.3 podemos notar que no nível HF/6-31++G(d,p) a estrutura é calculada como plana. No entanto, no melhor nível de cálculo considerado aqui, MP2/6-31++G(d,p) ou BP86/6-31G(d,p), a estrutura é, de fato, não plana. Os resultados obtidos no nível HF/6-31G(d) são muito semelhantes aos resultados obtidos, por exemplo, no nível BP86/6-31G(d,p). Os números apresentados na tabela 6.3 mostram, no entanto, que as deficiências de função base são diminuídas quando se inclui correlação eletrônica. No caso da guanina todos os modelos teóricos prevêem uma estrutura não planar (tabela 6.4). De novo, os resultados obtidos com modelos correlacionados mostram uma menor dependência com o conjunto de funções base. Note que o ângulo diedral N3-C2-N1-H10 da citosina é menor que o correspondente ângulo N3-C4-N5-H12 da guanina. Esta estrutura não planar decorre de uma piramidização sp^3 dos grupos aminas [50, 44] e é essencial para a estabilização da interação base-base como observado por Hobza e Sponer [51] na interação dos grupos amina no complexo de citosina e formamida no qual foi encontrado uma energia de interação que é menor para os monômeros com geometria piramidal comparado com a energia de interação para os monômeros com estrutura plana. O mesmo efeito é encontrado para a energia de interação de dímeros de citosina empilhados [52]. Embora os modelos teóricos, considerados aqui, obtenham de forma bastante consistente a não planaridade do grupo NH_2 é interessante mencionar que as diferenças de energia das possíveis conformações envolvidas é muito pequena. Vamos portanto analisar em seguida as variações de energia envolvidas.

Analisando a diferença de energia entre as estruturas fora do plano e a estrutura planar (quarta coluna das tabelas 6.5 e 6.6), vemos que a maior diferença ocorre quando usamos o conjunto de funções STO-3G. Como este cálculo usa um número muito reduzido de funções bases não é capaz de descrever interações satisfatórias entre átomos. Os resulta-

nível de cálculo	no plano	fora do plano	$\delta E(kcal/mol)$
HF/STO-3G	-387.545306	-387.549252	2.48
HF/6-31G(d)	-392.615296	-392.615345	0.03
HF/6-31G(d,p)	-392.631090	-392.631091	0.00
MP2/6-31G(d)	-393.764655	-393.765278	0.39
MP2/6-31G(d,p)	-393.808525	-393.809044	0.33
MP2/6-31++G(d,p)	-393.838339	-393.839086	0.47
BP86/6-31G(d,p)	-394.951709	-394.951874	0.10

Tabela 6.5: Energias da citosina para a conformação planar e fora do plano (segunda e terceira colunas (Hartree)), a quarta coluna representa a diferença de energia, δE , entre a conformação fora do plano e a conformação planar.

nível de cálculo	no plano	fora do plano	$\delta E(kcal/mol)$
HF/STO-3G	-532.461928	-532.466688	2.99
HF/6-31G(d)	-539.393874	-539.394730	0.54
HF/6-31G(d,p)	-539.412009	-539.412562	0.35
MP2/6-31G(d)	-540.993456	-540.996050	1.63
MP2/6-31G(d,p)	-541.038786	-541.041143	1.47
MP2/6-31++G(d,p)	-541.076960	-541.079560	1.63
BP86/6-31G(d,p)	-542.585934	-542.587219	0.81

Tabela 6.6: Energias da guanina na conformação planar e fora do plano (segunda e terceira colunas (Hartree)), a quarta coluna representa a diferença de energia, δE , entre a conformação fora do plano e a conformação planar.

dos mostram que como era de se esperar os efeitos de correlação eletrônica são essenciais. Observamos que os valores para a diferença de energia possuem um decréscimo quando usamos funções de polarização nos átomos de hidrogênio, resultando na menor diferença de energia para o caso em que usamos o cálculo HF. Acreditamos que o melhor valor para esta diferença é obtido no cálculo MP2/6-31++G(d,p), com o qual obtivemos uma diferença de 0.47 *kcal/mol* para a citosina e 1.63 *kcal/mol* para a guanina. A inclusão de correções do ponto zero vibracional deve diminuir o valor da barreira. De qualquer forma, estes valores indicam que a barreira de energia entre a estrutura planar e a estrutura piramidal é da ordem de *KT* (0.6 *kcal/mol*), para $T=300K$ indicando que o grupo amina pode assumir tanto uma estrutura planar como uma estrutura de pirâmide a temperatura ambiente. Na

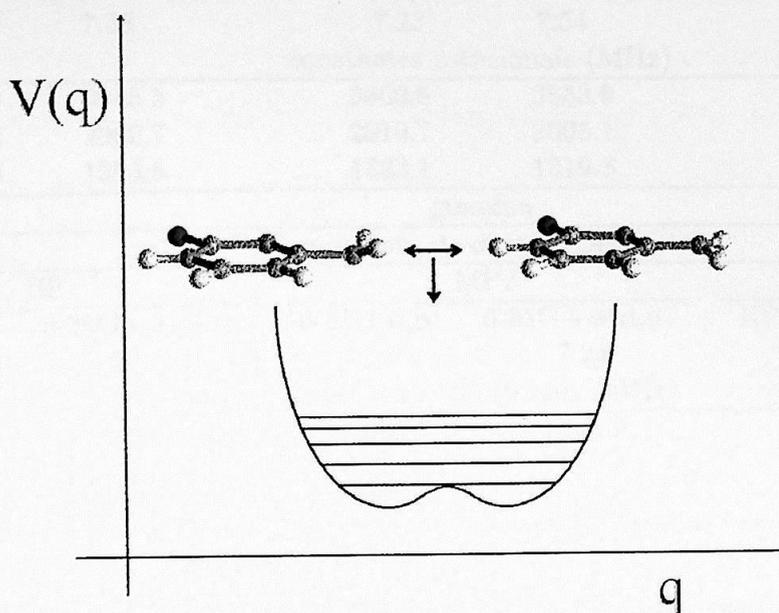


Figura 6.3: Representação do potencial para duas conformações do grupo NH_2 em relação ao plano da molécula. A barreira central corresponde à diferença de energia δE entre a estrutura planar e a estrutura piramidal. Os valores da diferença de energia podem ser encontrados nas tabelas 6.5 e 6.6. Neste caso ilustramos o efeito para a citosina mas o mesmo efeito ocorre com o grupo amina da guanina.

figura 6.3 ilustramos este efeito para o caso da citosina. A barreira central corresponde a estrutura planar e os dois mínimos na curva de energia potencial correspondem às duas possíveis configurações dos átomos de hidrogênio na estrutura piramidal. Isto mostra de forma bastante clara que o grupo NH_2 está essencialmente livre executando movimentos associados ao que se chama de "floppy". Efeito semelhante ocorre na guanina onde também há um grupo amina preso ao anel purínico.

Na tabela 6.7 expomos os valores que calculamos para o momento de dipolo e constantes rotacionais. Os valores calculados com os métodos HF e MP2 para momentos de dipolo estão mais próximos do valor experimental. No caso da citosina o valor obtido com

citosina						
momentos de dipolo (Debye)						
HF		MP2		DFT		
6-31G(d,p)	6-31G++(d,p)	6-31G(d,p)	6-31G++(d,p)	BP86/6-31G(d,p)	Exp. [54]	
7.12	7.38	7.23	7.54	6.05	7.12	
constantes rotacionais (MHz)						
3947.9	3943.5	3860.6	3853.9	3797.9	3871.5	
2062.8	2060.7	2010.7	2005.1	1989.3	2024.9	
1354.9	1353.5	1323.1	1319.8	1306.1	1330.3	
guanina						
momento de dipolo (Debye)						
HF		MP2		DFT		
6-31G(d,p)	6-31G++(d,p)	6-31G(d,p)	6-31G++(d,p)	BP86/6-31G(d,p)		
6.84	7.00	6.99	7.24	6.42		
constantes rotacionais (MHz)						
1969.4	1969.4	1906.3	1905.9	1878.6		
1132.1	1130.4	1115.0	1111.4	1101.7		
717.2	718.5	704.2	702.9	694.8		

Tabela 6.7: Comparação dos valores calculados para o momento de dipolo e constantes rotacionais usando os métodos Hartree-Fock e teoria de perturbação com o conjunto de funções base 6-31G(d,p) e 6-31++G(d,p) e teoria do funcional da densidade com o conjunto de funções base 6-31G(d,p). Na última coluna mostramos os valores experimentais do momento de dipolo e constantes rotacionais da citosina obtidos por Bach et al [54].

o método HF com o conjunto de funções 6-31G(d,p) é coincidente com o valor experimental. Um valor semelhante (7.11D) foi calculado por Bakalarski et al [42] usando o mesmo nível de cálculo. O valor 7.23D obtido usando o método MP2 é próximo do valor 7.19 D obtido por Johnson et al [53] usando geometria otimizada no mesmo nível de cálculo. As constantes rotacionais calculadas com métodos que incluem correlação eletrônica (MP2 e BP86) reproduzem melhor os resultados experimentais que, por sua vez, estão em acordo com os valores teóricos calculados por Bakalarski et al [42] usando os métodos HF, MP2 e DFT(B3LYP) com o conjunto de funções 6-31G(d,p). Comparando os valores obtidos com diferentes funções base nos métodos HF e MP2 aos valores experimentais do momento de dipolo e das constantes rotacionais, podemos concluir que a introdução de funções difusas no cálculo afasta os valores do momento de dipolo obtidos com os métodos HF e MP2 dos

valores experimentais. No caso das constantes rotacionais os valores não apresentam uma variação significativa com o número de funções base.

Um valor experimental para o momento de dipolo da guanina não foi encontrado, mas baseado nos valores calculados para o dipolo da citosina, acreditamos que este valor esteja no intervalo de 6.75 a 7.00 D. Estudo teórico usando um método multiconfiguracional tem obtido um valor de 6.89 D para o momento de dipolo da guanina [55]. Os valores das constantes rotacionais calculadas usando o método MP2 são muito próximos dos valores calculados por Bakalarski et al [42] (1910.48, 1112.24, 703.44 MHz) usando o método DFT(B3LYP) com o mesmo conjunto de funções base.

6.1.1 O complexo citosina-guanina (WC)

Após o estudo para os monômeros isolados, iremos agora tratar propriedades geométricas e energéticas relacionadas ao complexo citosina-guanina. Devido aos vários grupos funcionais, doadores e aceptadores, presentes na guanina e na citosina (tabela 6.8) podemos ter diferentes conformações para a interação [44]. Neste trabalho estaremos estudando especificamente a conformação Watson-Crick (CG WC) (figura 6.4) para a interação das bases.

base	doadores	aceitadores
citosina	$>N-H$, $-N\begin{matrix} H \\ \diagdown \end{matrix}$	$C=O$, $N\begin{matrix} // \\ \diagdown \end{matrix}$
guanina	$>N-H$, $>N-H$, $-N\begin{matrix} H \\ \diagdown \end{matrix}$	$C=O$, $N\begin{matrix} // \\ \diagdown \end{matrix}$, $N\begin{matrix} // \\ \diagdown \end{matrix}$

Tabela 6.8: Funcionalidade da ligação de hidrogênio nas bases guanina e citosina.

Historicamente a estrutura para as bases CG foi proposta por Watson e Crick [1]. Baseado em observações de raios X, Watson e Crick não somente propuseram a estrutura para o complexo como também para toda estrutura do DNA que inclui os complexos for-

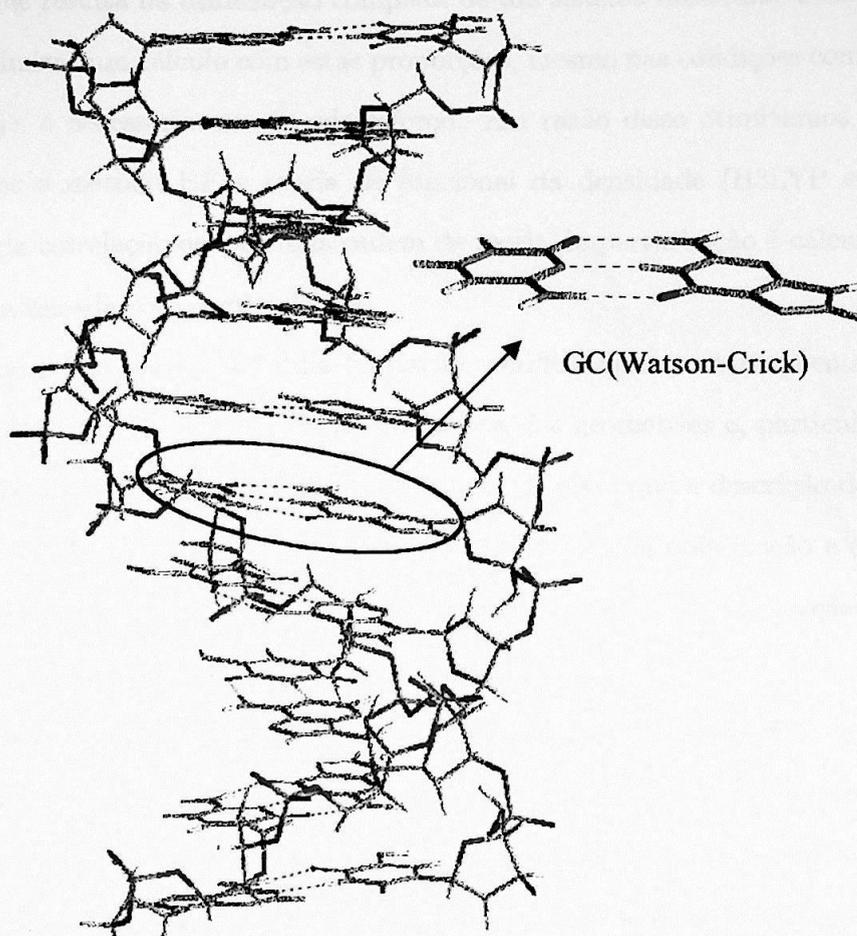


Figura 6.4: Ilustração do dímero guanina-citosina CG WC em uma cadeia de DNA.

mados por bases nitrogenadas presas à duas cadeias de açúcar e fosfato que giram em forma de hélice, como pode se visto na figura 6.4.

Experimentalmente os parâmetros geométricos (distâncias e ângulos de ligação) foram observados em estrutura cristalina de sódio guanylyl-3' 5'-cytodine monoidratada por Rosemberg et al [56]. Encontramos alguns estudos teóricos relacionados ao complexo C.G tanto para propriedades geométricas como para energia de ligação [44, 57].

O sistema CG WC é constituído de 29 átomos. No nosso caso, para a otimização da geometria do complexo, usamos o modelo supermolecular com um conjunto de funções

6-31G(d,p), que resulta na otimização completa de um sistema molecular com 335 funções base. Para otimizar um cálculo com estas proporções, mesmo nas condições computacionais existentes hoje, é necessário um grande esforço. Em razão disso otimizamos o complexo usando apenas o método HF e teoria de funcional da densidade (B3LYP e BP86). A contribuição da correlação em segunda ordem de teoria de perturbação é calculada usando a geometria otimizada com o método HF.

Embora isto pareça ser uma limitação, verificaremos posteriormente que o modelo BP86/6-31G(d,p) dá uma descrição muito boa das geometrias e, particularmente, do espectro vibracional dos sistemas considerados aqui. É claro que a descrição de ligações de hidrogênio carece de um modelo teórico que inclua funções de polarização e difusas tanto no hidrogênio (doador de próton) quanto no aceitador de próton. A correção do efeito de correlação é incluída automaticamente no modelo DFT.

Analisando os dados da otimização podemos observar (figura 6.5) que ocorre um aumento no valor das distâncias de ligação N18-H26, N16-H25 e N1-H10 em todos os níveis de cálculo, quando comparamos estas distâncias as respectivas distâncias de ligação das moléculas isoladas. Este fato corrobora com definições de ligação de hidrogênio da seção 5.1 em que, devido à transferência de carga que ocorre durante a formação da ligação e como consequência o enfraquecimento das ligações, é esperado que ocorra este aumento da distância de ligação. Valores dos parâmetros geométricos para o restante do complexo estão expostos na tabela 6.9.

Analisando os valores numéricos das três primeiras distâncias, que representam as ligações de hidrogênio, podemos ver que estas são melhor descritas usando DFT com B3LYP, com exceção da ligação O14... (H)N1, cujo o valor calculado usando o método HF está mais próximo do experimental.

O comportamento das distâncias de ligação nos diferentes níveis de cálculo pode ser observado através do cálculo do valor absoluto e médio da diferença entre os valores

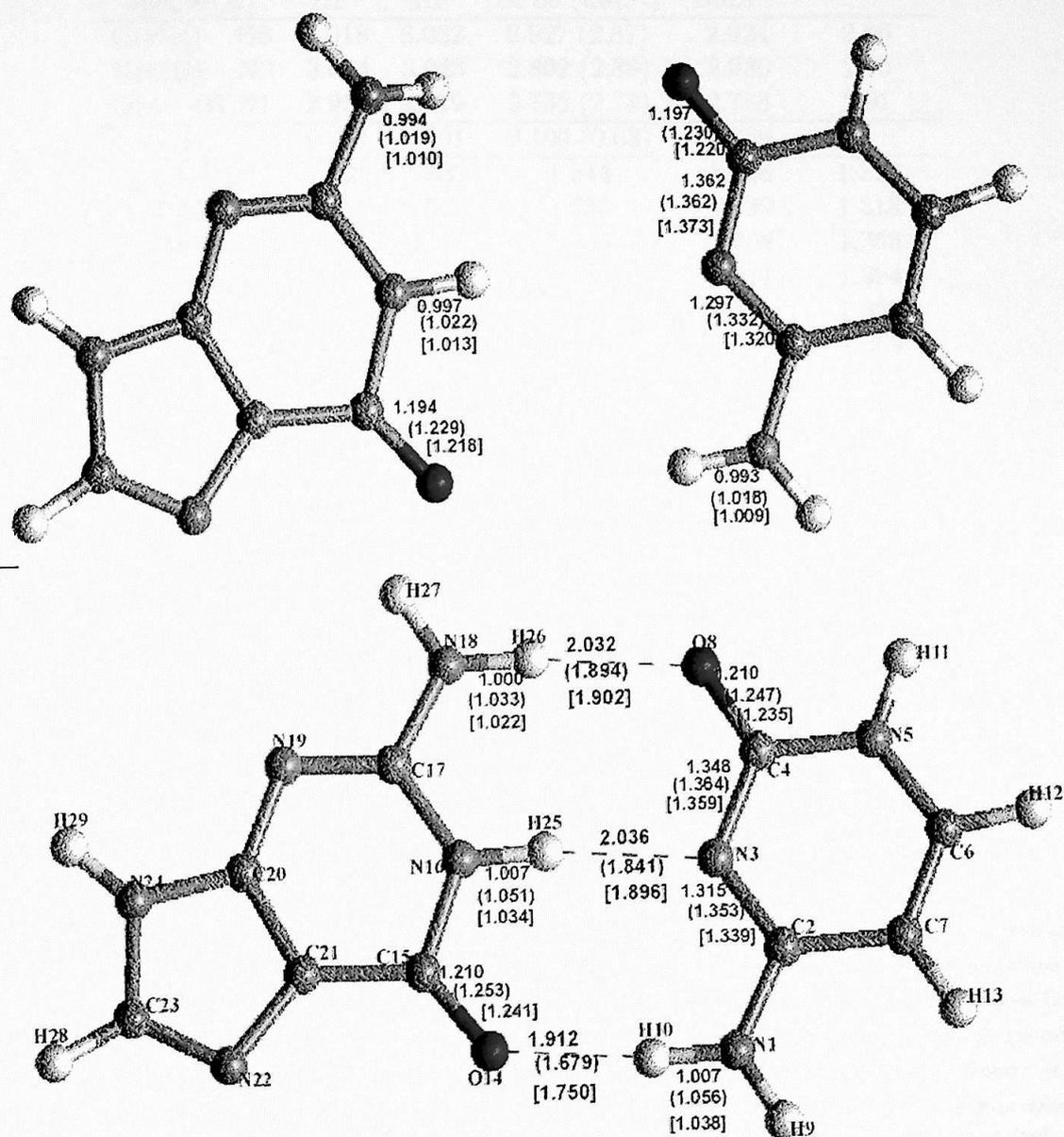


Figura 6.5: Comparação das distâncias entre o complexo e os monômeros. Os valores não destacados foram obtidos com o método HF. Os valores entre parênteses foram obtidos usando o funcional BP86 e valores entre colchetes foram obtidos usando o funcional B3LYP. Todos os valores foram obtidos usando um conjunto de funções base 6-31G(d,p).

distância de ligação(Å)	níveis de cálculo				Exp. (Å)
	HF*	HF	BP86 (Cal.#)	B3LYP	
C18(H)···O8	3.018	3.032	2.927 (2.87)	2.924	2.86
N16(H)···N3	3.044	3.043	2.892 (2.89)	2.930	2.95
O14···(H)N1	2.930	2.919	2.735 (2.73)	2.788	2.91
$\delta\epsilon$	0.091	0.091	0.100 (0.08)	0.069	
N1-C2	1.323	1.323	1.344	1.336	1.327
C2-N3	1.315	1.315	1.353	1.339	1.318
N3-C4	1.349	1.348	1.363	1.358	1.356
C4-N5	1.389	1.388	1.421	1.411	1.394
N5-C6	1.353	1.353	1.367	1.361	1.357
C6-C7	1.337	1.337	1.367	1.356	1.369
C7-C2	1.446	1.447	1.448	1.445	1.455
C15-N16	1.395	1.395	1.417	1.408	1.390
N16-C17	1.361	1.361	1.384	1.376	1.382
C17-N18	1.336	1.337	1.362	1.350	1.331
C17-N19	1.303	1.303	1.339	1.327	1.362
N19-C20	1.345	1.345	1.355	1.349	1.350
C20-C21	1.373	1.372	1.411	1.400	1.382
C21-C15	1.427	1.426	1.435	1.431	1.452
C20-N24	1.354	1.354	1.382	1.372	1.379
N24-C23	1.377	1.378	1.394	1.387	1.361
C23-N22	1.276	1.276	1.319	1.306	1.320
N22-C21	1.382	1.381	1.390	1.385	1.397
O14-C15		1.300	1.253	1.241	1.236
C4-O8		1.21	1.422	1.235	1.706

Tabela 6.9: Comparação entre os valores calculados e experimentais para a distância de ligação. Nas três primeiras linhas estão localizadas as distância de ligação de hidrogênio. Na segunda coluna apresentamos os valores calculados por Florian e Leszczynski [59]* obtidas com o método HF com o conjunto de funções base 6-31G(d). Na terceira, quarta e quinta colunas apresentamos os valores que calculamos usando os métodos HF e DFT (BP86 e B3LYP) respectivamente. Os valores entre parênteses foram obtidos por Guerra et al [58][#] com o funcional com um conjunto de funções de Slater (TZ2P) e o funcional BP86. Na última coluna apresentamos os valores experimentais para as distâncias de ligação obtidas por Rosemberg et al [56] em fase cristalina por difração de raio x. O valor $\delta\epsilon$ representa o valor absoluto médio da diferença entre o valor da distância teórica calculada e o valor experimental.

teóricos e experimentais, ou seja

$$\delta\epsilon = \frac{\sum_{i=1}^n |R - R_{\text{exp}}|}{n} \quad (6.1)$$

onde n é o número de distâncias no nosso caso 3, R é o valor da distância calculada e R_{exp} é o valor da distância experimental. Os valores de $\delta\epsilon$ indicarão o comportamento dos valores teóricos obtidos nos diversos métodos de cálculo frente aos valores experimentais.

Os valores expressos na tabela 6.9, indicam que o funcional B3LYP é o que apresenta o menor valor para a quantidade $\delta\epsilon$, ou seja, as distâncias de ligação são, em média, melhores descritas com o funcional B3LYP. Os valores de $\delta\epsilon$ obtidos com os outros níveis de cálculo HF e BP86 são significativamente maiores indicando que as distâncias de ligação obtidas com esses métodos são em geral não tão bem descritas. Comparando nossos resultados utilizando o funcional BP86 com os resultados recentes obtidos por Guerra et al [58] com o mesmo funcional, porém com um conjunto de funções de Slater (TZ2P), vemos que o uso de funções de Slater produz apenas um melhor resultado para a primeira ligação. Neste mesmo trabalho os autores chegam a conclusão de que para uma descrição correta das ligações de hidrogênio é necessário a inclusão de efeitos de vizinhança através da inclusão de seis moléculas da água e um íon Na^+ . Nesta abordagem obtém-se os valores 2.85, 2.95 e 2.88 Å respectivamente para as três primeiras ligações da tabela 6.9 e portanto, muito próximos dos valores experimentais. Os valores para as ligações de hidrogênio, obtidos com o método HF estão em acordo com valores obtidos por Gould e Kollman [57], usando o mesmo nível de cálculo. Comparando os valores das colunas 2 e 3 da tabela 6.9, vemos que não ocorre uma significativa variação nas distâncias quando introduzimos funções de polarização nos átomos de hidrogênio.

Ligações de hidrogênio são consideradas fracas comparadas com ligações covalentes. Assim, é de se esperar que certas propriedades possam ser consideradas aditivas. Ou seja, devido à fraca interação a propriedade do complexo pode ser aproximada pela soma das propriedades das partes separadas. Com este propósito vamos analisar agora o



momento dipolar do complexo CG.

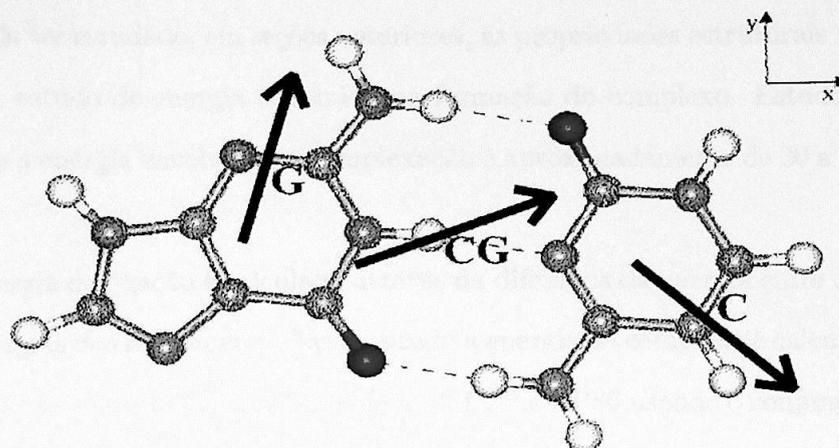


Figura 6.6: Neste figura ilustramos a direção dos momentos de dipolo dos monômero C e G (citosina e guanina) obtidos em fase gasosa e isolados e do complexo CG obtido também em fase gasosa e pelo método da supermolécula.

métodos	Citosina	Guanina	Complexo C.G
HF/6-31G(d,p)	7.12	6.84	6.42
BP86/6-31G(d,p)	6.42	5.83	5.83
B3LYP/6-31G(d,p)	6.29	6.50	6.10

Tabela 6.10: Comparação dos valores obtido para o momento do dipolo (Debye) dos monômeros isolados e do complexo, obtidos com os métodos Hartree-Fock e funcional da densidade (BLYP e BP86) com o conjunto de funções base 6-31G(d,p).

Os momentos de dipolo dos monômeros C e G e do complexo CG obtidos com os três métodos de cálculo (HF, BP86 e B3LYP) estão expostos na tabela 6.10. A direção dos respectivos momentos de dipolo estão ilustrados na figura 6.6. Analisando o momento do complexo e dos monômeros isolados vemos que os valores nos indicam que o momento dipolo do complexo é basicamente formado pela adição vetorial dos momentos de dipolo de cada monômero isolado.

6.1.2 Energia de ligação

Nesta seção vamos estudar a energia da ligação associada à complexação da guanina e citosina. Após ter estudado, em seções anteriores, as propriedades estruturais vamos agora nos dedicar ao estudo de energia envolvida na formação do complexo. Estudos anteriores mostraram que a energia envolvida na complexação é aproximadamente de 20 a 22 *kcal/mol* [44, 51, 60].

A energia de ligação é calculada através da diferença da energia entre o complexo e a soma das energias dos monômeros. Neste estudo a energia do complexo é calculada no nível *ab initio* usando os métodos HF e os funcionais B3LYP e BP86 usando o conjunto de funções base 6-31G(d,p). Calculamos também a energia no nível MP2 usando a geometria otimizada em nível HF (segunda linha da tabela 6.11). O erro devido ao efeito de superposição de bases em cada sistema (C(BSSE) e G(BSSE)) e a diferença da energia de ponto zero vibracional (ZPE¹) estão apresentados nas segunda, terceira e quarta colunas da tabela 6.11.

métodos	C(BSSE)	G(BSSE)	Δ ZPVE	ΔE_{ele}	$\Delta E_{ele}^{BSSE,ZPVE}$
HF/6-31G(d,p)	1.44	1.19	2.03	25.43	20.77
MP2//HF/6-31G(d,p)	3.26	2.64	2.03	30.24	22.30
B3LYP/6-31G(d,p)	2.45	2.20	1.47	30.32	24.25
BP86/6-31G(d,p)	2.57	2.07	1.72	29.50	23.16

Tabela 6.11: Comparação dos valores do efeito de superposição de bases para a citosina C(BSSE) e guanina G(BSSE), diferença da energia do ponto zero vibracional (ZPVE) e para a energia de ligação ΔE_{ele} obtidos em diferentes níveis de cálculo (HF, MP2 e DFT). Todos os resultados apresentados na tabela estão em *kcal/mol*.

Como pode ser visto na tabela 6.11 os valores para a energia de ligação possuem uma grande variação nos diversos métodos usados. Os valores obtidos com os métodos correlacionados apresentam valores próximos a 30 *kcal/mol*, no entanto há uma sensível diminuição no valor da energia de ligação quando introduzimos a correção de superposição de base e a energia de ponto zero vibracional. Este resultado mostra claramente que o efeito

¹ZPE, *zero point energy*, refere-se à diferença de energia entre o menor valor de energia permitida pelo princípio de incerteza de Heisenberg e o mínimo valor da energia total.

da superposição de base é maior no cálculo da energia com métodos correlacionados.

Medidas experimentais de calor de sublimação tem encontrado um valor de 21.0 *kcal/mol* para a entalpia de interação $\Delta H(T)$ através da técnica de campo de ionização [60].

Em nosso cálculo a entalpia do sistema é introduzida através da adição de termos que incluem correções translacionais $\Delta E_{trans}(T)$, vibracionais ($\Delta E_{vib}(T)$ ΔE_{zpv}) e rotacionais $\Delta E_{rot}(T)$ para gases ideais. Neste caso a energia que inclui estas quantidades termodinâmicas pode ser escrita como

$$\Delta H(T) = \Delta E_{ele} + \Delta E_{zpv} + \Delta E_{vib}(T) + \Delta E_{trans}(T) + \Delta E_{rot}(T) - RT \quad (6.2)$$

onde ΔE_{ele} é a diferença entre a energia do complexo e a energia de cada um dos constituintes, ΔE_{zpv} é a diferença da energia vibracional de ponto zero entre o complexo e os monômeros a temperatura de 0K, $\Delta E_{vib}(T)$ é a mudança causada na energia vibracional quando é incluído o efeito térmico (isto é consequência de que à medida que a temperatura aumenta, níveis de energia vibracionais mais altos serão populados), $\Delta E_{trans}(T)$ é a mudança na energia translacional devido a formação do complexo, $\Delta E_{rot}(T)$ é a diferença na energia rotacional entre o complexo e os monômeros (classicamente, é igual a $-\frac{1}{2}RT$ para cada grau de liberdade perdido na formação do complexo).

A inclusão dos efeitos de temperatura na ligação de hidrogênio leva aos resultados da tabela 6.12. Podemos ver de imediato, comparando os valores de ΔE_{ele} e ΔH que a contribuição dos efeitos termodinâmicos na formação das ligações de hidrogênio são muito pequenos. A maior variação neste valor, ≈ 0.33 *kcal/mol*, ocorre com o funcional BP86.

Podemos observar (tabela 6.12) que o melhor valor obtido para a entalpia de ligação é o valor 20.80 *kcal/mol* obtido com método HF. Comparado com o valor experimental, 21.0 *kcal/mol*, esta valor possui um erro menor que 1%. Um valor semelhante foi encontrado para a energia de ligação por Hobza e Sponer [51].

Os valores obtidos com os métodos correlacionados são todos superiores ao valor

método	ΔE_{ele}	ΔH
HF/6-31G(d,p)	20.77	20.80
MP2//HF/6-31G(d,p)	22.30	22.29
B3LYP/6-31G(d,p)	24.25	24.17
BP86/6-31G(d,p)	23.16	23.49
HF/6-31G(d,p)*		20.80
Exp.		21.00

Tabela 6.12: Comparação dos valores da energia de ligação ($kcal/mol$) sem correções termodinâmicas (ΔE) e com correções termodinâmicas (ΔH). Na penúltima linha apresentamos o valor calculado por Hobza e Sponer [51]*. Na última linha apresentamos o valor experimental obtido por Yanson et al [60].

experimental. Valores obtidos com o método MP2 com a geometria HF são superiores em $\approx 6\%$ aos valores experimentais. Os valores obtidos usando DFT são superestimados em $\approx 12\%$ para o funcional BP86 em $\approx 15\%$ para o funcional B3LYP. A superestimação da energia de ligação nos métodos de funcional da densidade acreditamos ser devido a aproximação da densidade local usada no funcional.

Comparando com o valor $20.00 kcal/mol$ obtido por Sponer et al [44], usando o conjunto de funções base 6-31G(d), podemos observar que as funções de polarização em átomos de hidrogênio não possuem uma contribuição significante para a energia de ligação, sendo menor que $1kcal/mol$.

Os resultados obtidos nesta seção mostraram de maneira clara que os grupos amina presos ao anel possuem uma estrutura piramidal. Esta conclusão foi obtida tanto pela análise propriedades estruturais como através da diferença de energia em ambas as estruturas. Na formação do complexo CG, nossos resultados para distância de ligação estão em acordo com tendências da literatura, que apontam a necessidade da correlação eletrônica para a descrição das distâncias de ligação de hidrogênio. No entanto, a energia de ligação do complexo é superestimada com os métodos correlacionados.

6.2 Espectro Vibracional

Espectroscopia vibracional tem sido usada com grande sucesso no estudo de propriedades moleculares como geometria, constantes de força e característica das ligações. Recentes técnicas experimentais de espectroscopia vibracional em matriz de argônio e a baixas temperaturas tem contribuído enormemente no estudo de sistemas moleculares. Além disso, métodos teórico tem sido usados com grande sucesso na identificação e caracteriçã das bases nitrogenadas: adenina [61, 62], uracil [63, 64] timina [63, 64] citosina [65], metil-citosina [66, 63] e guanina [67].

Nosso maior interesse nesta seção é fazer uma descrição detalhada em diferentes níveis de cálculo dos espectros vibracionais das bases guanina e citosina, objetivando entender variações que ocorrem entre os diferentes cálculos. Além disso desejamos compreender mudanças que acontecem no espectro vibracional dos monômeros quando ocorre a formação do complexo guanina e citosina GC WC através das três ligações de hidrogênio. Um trabalho semelhante foi feito por Florian e Leszczynski [68], onde foi realizado um estudo das variações que ocorrem no espectros vibracionais do complexo e dos monômeros, usando o conjunto de funções base 6-31G(d). Neste mesmo trabalho estudou-se as mudanças que acontecem no espectro vibracional do complexo na presença do solvente água, usando modelo de solvente contínuo proposto por Onsager (SCRF - campo de reação auto consistente)[28].

Antes de analisar os valores calculados para os modos normais e compará-los aos valores experimentais, é necessário considerar certas dificuldades experimentais que tornam difícil as análises dos valores calculados, quando comparados com os experimentais. Uma primeira dificuldade, é o fato de que tanto a citosina quanto a guanina, possuem as formas tautômeras², com energias próximas de modo que ao realizar o experimento, pode haver concentrações significativas das formas tautoméricas o que leva à superposição das bandas.

Uma segunda dificuldade, que também leva à separação das bandas, são os efeitos

²É um caso particular de isomeria funcional onde os isômeros estão em equilíbrio dinâmico [69].

anarmônicos (ressonância de Fermi e acoplamentos anarmônicos dos modos normais). A ressonância de Fermi [70] é certamente responsável pelas múltiplas componentes de absorção na região dos grupos carbonílicos. Este efeito, ocorre em modos vibracionais de mesma simetria e degenerados onde um dos modos vibracionais possui grande contribuição do outro modo. Esta interação dos estados provoca o deslocamento do modo vibracional de maior energia para energias maiores e o modo vibracional de menor energia para energias menores, ou seja os modos vibracionais se repelem.

Uma terceira dificuldade pode ocorrer pela presença na matriz de traços correspondentes às moléculas associadas, que podem ser responsáveis por ligações fracas. As dificuldades relacionadas acima, podem levar ao espectro experimental com várias componentes para cada banda ao invés de uma banda com uma estrutura única.

Inicialmente calculamos os espectros vibracionais das bases guanina e citosina a partir da otimização das estruturas geométricas nos níveis de cálculo Hartree-Fock, teoria de perturbação e teoria do funcional da densidade descritas na seção anterior. A análise das frequências calculadas é feita através de uma comparação dos valores obtidos nos diferentes níveis com outros valores teóricos existentes na literatura. Comparamos também os valores obtidos com os valores experimentais.

Além destas dificuldades, é preciso também considerar que em nossos cálculos usamos a aproximação harmônica quando no entanto sabemos que as interações por ligação de hidrogênio possuem contribuições anarmônicas.

6.2.1 O espectro vibracional da citosina

A citosina possui 33 modos vibracionais. Os valores obtidos usando os métodos HF, MP2 e BP86 com base 6-31G(d,p) estão expostos na tabela 6.13. Comparando os diferentes valores dos modos vibracionais obtidos com os diferentes tipos de cálculos observamos que a ordem dos modos vibracionais, principalmente dos modos de baixa energia, difere nos diferentes métodos que usamos. Desta forma, as atribuições apresentadas na última coluna

da tabela 6.13 são determinados usando como base os valores do método BP86. Ainda na tabela 6.13 os valores obtidos para o espectro vibracional obtidos com o método HF são superiores ($\approx 10\%$) aos respectivos valores experimentais. Isto já é um fato conhecido da literatura [59, 71] e decorre do fato de que a função de onda SCF não consegue descrever corretamente a dissociação. Os valores obtidos usando teoria de perturbação até segunda ordem (segunda coluna) também são em geral maiores que os valores experimentais, que é atribuído à insuficiência na descrição da correlação eletrônica, tendo em vista que ignoramos termos perturbativos maiores que segunda ordem. Os valores obtidos com o funcional BP86 são os que melhor reproduzem os valores experimentais. Sabemos que há na literatura fatores de escala [72] para os modos normais que visam corrigir a inexistência de correlação no método HF e a deficiente descrição deste efeito no método MP2. No entanto, estes fatores de escala são dependentes do meio e dessa forma podem levar a diferentes resultados para uma simples molécula.

Analisando individualmente os modos vibracionais que compõem o espectro, observa-se que em baixas frequências temos, em geral, os modos que possuem componentes fora do plano. Estes modos vibracionais não planares, estão associados à deformação dos grupos N-H, C-H, C-O ligados ao anel pirimidínico e a torções do próprio anel (veja tabela 6.13). Nesta região, devido a efeitos anarmônicos, há uma incoerência nos cálculos teóricos na predição da ordem dos modos vibracionais, ou seja, os modos vibracionais não apresentam a mesma ordem em ambos os cálculos teóricos. Um modo vibracional que representa bem este comportamento é o que está associado ao inversão do grupo NH_2 (figura 6.7). Com intensidade superior a 200 KM/mol , este modo vibracional apresenta uma grande variação no valor calculado para a correspondente frequência (93, 401 e 309 cm^{-1}). Estas transições são obtidas em HF, MP2 e BP86 respectivamente e em todos os cálculos está associado à inversão do grupo amina. O valor experimental [65] associado a esta inversão é 235 cm^{-1} , próximo do valor de 309 cm^{-1} obtido com o funcional BP86. Para baixas frequências é natural que ocorram grandes variações entre os valores experimentais e calculados, uma vez

que estamos tratando de 'soft modes' (veja figura 6.3), onde as contribuições anarmônicas são significativas e não são incluídas no nosso cálculo.

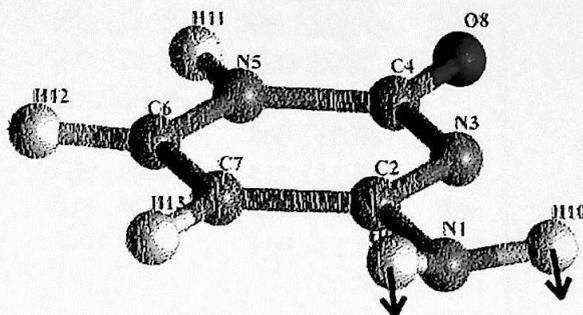


Figura 6.7: Representação do modo vibracional associado à deformação simétrica do grupo NH_2 .

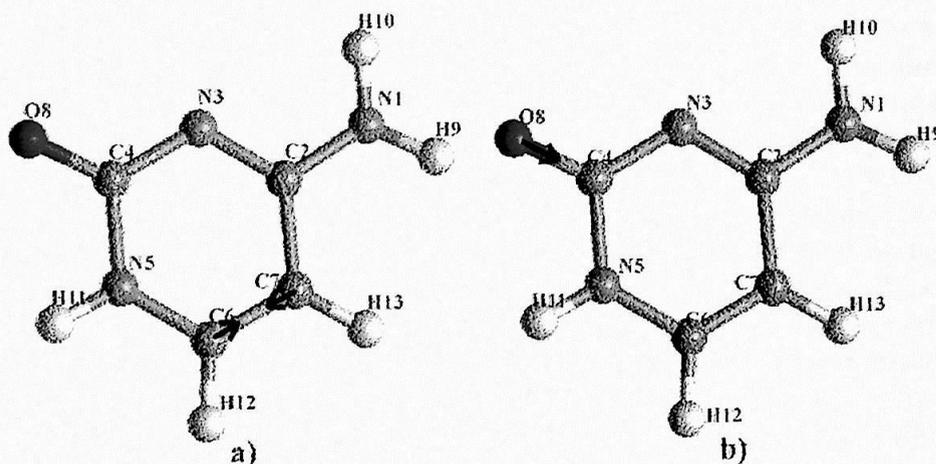


Figura 6.8: Representação dos estiramentos vibracionais $\text{C6}=\text{C7}$ (a) e $\text{C4}-\text{O8}$ (b).

Na região de valores intermediários de frequências, temos os modos vibracionais planares, na maioria provindos dos grupos C-H, C-C, N-C e C-O. Nesta região temos os modos mais intensos do espectro associado aos estiramentos $\text{C6}-\text{C7}$ e $\text{C4}-\text{O8}$ localizados em 1648 e 1761 cm^{-1} (figuras 6.8a) e 6.8b) respectivamente, usando teoria de funcional de Beck-Perdew (BP86). Frequências próximas a 1670 e 1784 cm^{-1} foram calculadas [65] usando o método HF com o conjunto de funções base 6-31G(d,p) e escaladas por um fator

modo normal	Frequência (cm^{-1})				atribuições
	HF (I)	MP2 (I)	BP86 (I)	Exp.	
1	93 (271.1)	127 (1.1)	126 (1.5)		
2	158 (0.9)	202 (9.4)	194 (8.3)		torç. R(C4-N5-C6)
3	221 (13.8)	356 (18.7)	308 (252.4)	235	torç. R(C2-N3-C4)
4	391 (4.1)	371 (13.4)	344 (5.6)		S def.O NH ₂
5	433 (27.6)	401 (226.9)	374 (21.8)		def.P C2-NH ₂ ,C4-O8
6	580 (6.8)	526 (34.9)	505 (16.9)		torç. R(N5-C6-C7)
7	583 (4.8)	534 (31.3)	515 (11.5)		def.P N1-H10, N5-H11
8	589 (4.2)	558 (68.3)	529 (11.8)	535	A def.O NH ₂
9	625 (2.9)	575 (4.8)	556 (11.8)	568	def.O N1-H10
10	665 (99.6)	641 (115.4)	610 (70.5)	614	def.P R(C6-N5-C4-N3-C2-C7)
11	800 (19.0)	686 (8.6)	704 (29.0)	716	def.O C5-H11
12	832 (1.6)	733 (68.2)	724 (29.5)		S def.O N5-H11,C6-H12,C7-H12
13	854 (37.4)	738 (1.8)	732 (15.6)	747	def.O R(C2-C7-C6)
14	882 (101.9)	780 (4.0)	740 (5.3)	781	def.O R(N5-C4-N3)
15	1012 (2,6)	921(2.8)	887 (3.8)		def.P R
16	1071 (0.7)	947 (4.6)	906 (0.8)		est. C4-C5,C7-C2
17	1108 (0.1)	1000 (0.5)	956 (0.6)		A def.O C6-H12,C7-H13
18	1208 (41.4)	1129 (52.4)	1051 (49.6)	1088	def.P R(C7-C6-N5)
19	1218 (3.6)	1149 (1.7)	1093 (3.5)	1090	A def.P NH ₂ ,def.C4-O8
20	1309 (77.8)	1243 (40.7)	1177 (31.5)	1125	A def.P C7-H13,C5-H11
21	1391 (23.4)	1286 (18.1)	1218 (24.9)	1196	A def.P C6-H12,C7-H13
22	1478 (82.9)	1387 (51.7)	1316 (21.1)	1337	est.N3-C4
23	1577 (162.9)	1474 (67.6)	1399 (61.8)	1423	S def.P C6-H12,C7-H13
24	1638 (126.5)	1550 (103.4)	1469 (87.7)	1475	def.P N5-H11. est.C2-C7,C5-C6
25	1730 (303.4)	1623 (142.3)	1523 (110.8)	1539	est.C2-NH ₂ ,ts.NH ₂
26	1789 (176.6)	1676 (90.7)	1586 (110.8)	1598	est.C7-C2,C2-N5
27	1855 (675.3)	1742 (349.9)	1647 (377.8)	1656	S def.P NH ₂ ,ts.NH ₂
28	1982 (872.8)	1833 (644.0)	1761 (543.5)	1719	est.C6-C7, ts.NH ₂
29	3380 (4.3)	3285 (3.5)	3126 (5.9)		est.C4-O8. def.P N5-H11
30	3406 (4.2)	3316 (1.4)	3157 (4.8)		A est.C6-H12,C7-H13
31	3857 (112.1)	3661 (76.9)	3506 (58.7)	3441	S est.C6-H12,C7-H13
32	3892 (106.7)	3698 (89.8)	3533 (51.1)	3472	S est.NH ₂
33	4002 (70.5)	3803 (41.3)	3644 (33.3)	3564	est.N5-H11
					A est.NH ₂

Tabela 6.13: Comparação dos valores calculados para o espectro vibracional da citosina usando os métodos HF, MP2 e BP86. Em todos os métodos de cálculo usamos o conjunto de funções base 6-31G(d,p). Na quinta coluna apresentamos os valores experimentais dos modos vibracionais determinados por Gould et al [65] em matriz de argônio. Os valores entre parenteses (I) representam as intensidades associadas a cada modo vibracional. Na última coluna apresentamos as atribuições associadas a cada modo vibracional. A nomenclatura usada na representação é a seguinte: torç., torção; def.P, deformação da ligação no plano da molécula; def.O, deformação fora do plano da molécula; ts., modo vibracional em que os átomos de hidrogênio presos ao átomo N1 executam um movimento semelhante ao de uma tesoura; S, simétrico; A, assimétrico; R, anel; est., estiramento.

de 0.9.

Na região final do espectro estão os estiramento relacionados ao grupos N-H, C-H e NH₂, onde é esperado que os valores calculados para as frequências sejam maiores que os obtidos experimentalmente. Nesta região os efeitos devido à aproximação harmônica são maiores e portanto nesta região do espectro ocorrem as maiores discrepância entre os valores calculados e os valores experimentais. Os valores obtidos com o funcional BP86 reproduzem melhor o valor experimental.

6.2.2 O espectro vibracional da guanina

A guanina possui 42 modos vibracionais. Como no caso da citosina calculamos os modos vibracionais usando vários níveis de cálculo (HF, MP2 e BP86). Os resultados estão expostos na tabela 6.14. O espectro vibracional da guanina apresenta um comportamento qualitativo semelhante ao da citosina. Deste modo a discussão feita aqui não diferirá muito da discussão feita para a citosina. Assim como no caso da citosina, os valores obtidos com os métodos HF e MP2 são na grande maioria superiores aos valores experimentais e os valores obtidos usando o funcional BP86 são os valores que melhor descrevem o espectro experimental. As atribuições apresentadas na última coluna da tabela 6.14, do mesmo modo como no caso da citosina, são referentes aos valores dos modos vibracionais obtidos com o método BP86.

Em baixas frequências, do mesmo modo como no caso da citosina, temos em geral os modos vibracionais fora do plano. Esses modos são associados às deformações e torções dos grupos (C-NH₂, C-O, C-N, C-H) que ocorrem fora do plano do anel purínico. Da mesma forma que no caso da citosina, temos um modo (figura 6.9) intenso associado à deformação simétrica do grupo NH₂ que possui uma grande variação no valor das frequências para os três níveis de cálculo (567, 735, 571 cm^{-1} para HF, MP2 e BP86 respectivamente). O valor experimental [73] obtido para este modo é 589 cm^{-1} , novamente em boa concordância com o valor obtido usando o funcional BP86.

modo normal	Frequência (cm^{-1})				atribuições
	HF (I)	MP2 (I)	BP86 (I)	Exp.	
1	152 (5.6)	129 (1.4)	135 (3.0)		
2	180 (1.7)	151 (3.5)	153 (1.3)		torç. R5(N9-C10),R6(C4-NH ₂)
3	218 (10.2)	192 (10.0)	195 (11.1)		torç. R6(C2-N3-C4)
4	338 (54.6)	311 (9.5)	306 (4.2)		torç. R5(C10-H15),R6(N3-H12)
5	349 (75.7)	329 (23.4)	319 (0.5)		def.P N5-C7-N11
6	367 (5.7)	333 (43.3)	329 (75.6)		def.P C4-NH ₂ ,C2-O1
7	393 (0.6)	357 (3.0)	350 (1.1)		A def.O NH ₂
8	523 (11.0)	487 (3.0)	470 (3.4)	382	def.O R6(C7-N6-C4)
9	567 (198.4)	524 (83.7)	505 (5.3)	482	def.P R6
10	578 (45.0)	529 (27.4)	515 (96.0)	500	def.P R6(C7-N6-C4-N3)
11	582 (164.4)	591 (20.2)	570 (150.3)	589	def.O N11-H16
12	653 (101.0)	605 (52.0)	579 (206.6)	595	S def.O NH ₂
13	679 (7.0)	627 (36.2)	607 (1.2)		def.O N3-H12
14	721 (12.2)	642 (74.2)	640 (10.8)	613	def.P R6
15	728 (29.6)	661 (19.8)	645 (14.3)	622	def.O R5(H16-N11-C10-H15)
16	788 (50.7)	673 (9.2)	676 (72.3)	654	def.O R6
17	821 (6.2)	699 (155.4)	701 (14.9)	709	def.O R6(N6-C4-N3)
18	871 (84.7)	735 (190.4)	733 (20.7)	789	def.O R5(C7-C8-N9-C10)
19	907 (12.6)	793 (20.6)	766 (9.5)	794	def.O C10-H15
20	971 (84.7)	840 (15.2)	807 (8.9)	821	def.P R5(C4-N6-C7)
21	1033 (11.3)	943 (5.9)	910 (8.7)	932	def.P R5(N11-C10-N9)
22	1142 (12.5)	1062 (8.7)	1009 (5.6)		est.C4-N3, N3-C2
23	1156 (12.2)	1102 (20.3)	1032 (36.3)	987	est.C2-N3
24	1187 (17.5)	1119 (19.8)	1043 (18.2)	1049	est. C10-N11
25	1244 (22.0)	1179 (12.1)	1108 (25.5)	1104	def.P NH ₂
26	1281 (59.0)	1197 (65.7)	1137 (21.8)	1131	def.P C10-H15, N11-H16
27	1424 (4.2)	1322 (0.5)	1266 (4.2)	1260	def.P C10-H15, def.P N3-C12
28	1454 (68.2)	1352 (31.5)	1290 (20.7)		def.P N3-C12
29	1474 (42.6)	1405 (7.7)	1331 (13.5)	1329	est.C7-N11, est.C8-N9
30	1534 (23.5)	1432 (20.0)	1346 (13.9)	1361	est.N11-C10
31	1576 (8.3)	1494 (81.5)	1398 (30.2)	1405	est.C8-C7, est.N3-C4
32	1685 (28.3)	1525 (54.9)	1469 (0.8)	1506	est.C10-N9, est.C4-N3
33	1735 (101.4)	1585 (54.9)	1512 (77.1)	1531	est.C4-NH ₂ ,def.N3-H12
34	1776 (255.9)	1634 (71.8)	1558 (33.3)	1553	ts.NH ₂ ,estC7-C8
35	1784 (272.1)	1661 (109.7)	1569 (261.5)	1593	ts.NH ₂ ,est.N6-C4
36	1829 (423.7)	1713 (423.7)	1617 (367.0)	1629	ts.NH ₂ ,est.C4-N5
37	1998 (901.4)	1851 (486.0)	1774 (495.7)	1736	est.C2-O1
38	3429 (3.3)	3336 (0.6)	3184 (1.9)		est.C10-H15
39	3827 (76.8)	3632 (43.9)	3481 (32.5)	3428	S est.NH ₂
40	3862 (61.2)	3661 (61.2)	3499 (31.0)	3439	est.N2-H12
41	3921 (117.5)	3726 (98.7)	3562 (51.5)	3493	est.N11-H16
42	3955 (60.7)	3755 (34.4)	3598 (26.8)	3526	A est.NH ₂

Tabela 6.14: Comparação dos valores calculados para o espectro vibracional da guanina. Estes valores foram calculados usando os métodos HF, MP2 e BP86. Em todos os métodos de cálculo usamos o conjunto de funções base 6-31G(d,p). Os valores entre parênteses representam as intensidades associadas a cada modo vibracional. Na quinta coluna apresentamos os valores experimentais determinados por Szczepaniak et al [73] em matriz de argônio. Na última coluna apresentamos a associação da cada modo vibracional a respectiva frequência. Além da nomenclatura usada na tabela 6.13 designamos R5 ao anel com cinco átomos e R6 ao anel de seis átomos.

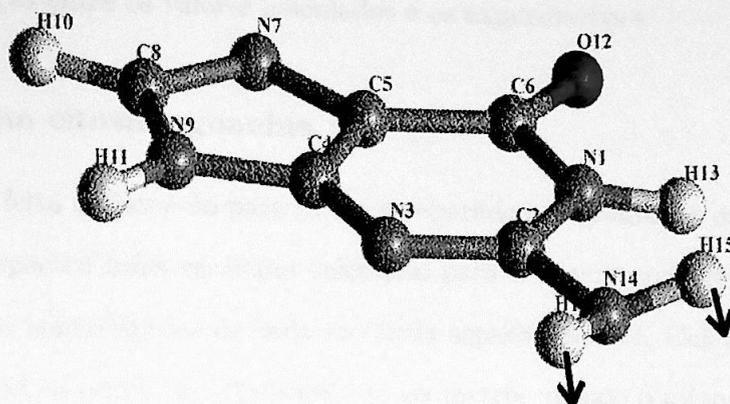


Figura 6.9: Representação do modo vibracional associado à deformação simétrica do grupo NH_2 da guanina.

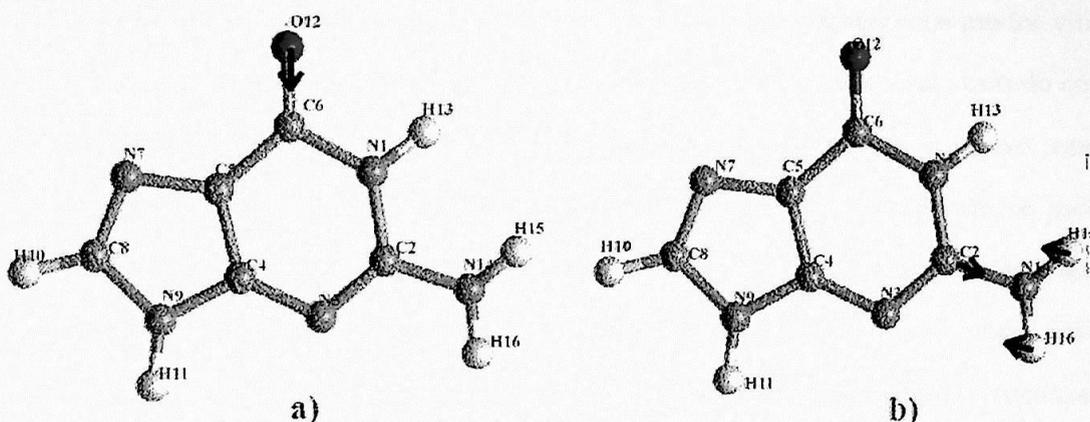


Figura 6.10: Representação dos modos vibracionais C-O (a) e C-NH₂ (b).

A região de frequências intermediárias, é basicamente formada por modos vibracionais planares e relacionados às ligações N-C, C-C, C-H e C-O. Os modos mais intensos no espectro, estão relacionados aos modos C6-O12 e C2-NH₂, localizados nas frequências 1774 e 1617 cm^{-1} (figuras 6.10a) e 6.10b) que possuem um erro menor que 4% quando comparados com os valores experimentais. Nesta região de frequências, os valores que melhor reproduzem os valores experimentais são os obtidos com o funcional BP86.

Na região de altas frequências temos os modos vibracionais relacionados aos estiramentos C-H, N-H e NH₂. Do mesmo modo como no caso da citosina nesta região ocorrem

as maiores diferenças entre os valores calculados e os experimentais.

6.2.3 O sistema citosina-guanina

Uma vez feita a discussão para os casos separados da guanina e da citosina, iremos discutir agora o espectro infra-vermelho calculado para o sistema citosina-guanina procurando identificar as contribuições de cada molécula separadamente. Calculamos o espectro do complexo CG WC a partir da otimização da geometria usando o método de HF e teoria do funcional da densidade (B3LYP e BP86) e como conjunto de funções base usamos a base 6-31G(d,p).

As mudanças no espectro são estudadas através da comparação dos modos vibracionais do complexo com os modos vibracionais dos respectivos monômeros, usando como critério de comparação a diferença de energia dos modos vibracionais do complexo com os respectivos modos do monômeros. Esta análise será feita principalmente com os modos vibracionais que envolvem átomos que estão na região da ligação, onde deverão ocorrer as maiores variações do espectro do complexo em relação ao espectro dos monômeros. Temos consciência de que usar a aproximação harmônica para estudar propriedades vibracionais de potenciais rasos como a ligação de hidrogênio é um risco, mas somos forçados a continuar usando a referida aproximação pelo fato de estarmos tratando um sistema com dimensões que limita o tratamento através de um cálculo *ab initio* das correções anarmônicas.

O complexo possui 81 modos vibracionais (veja tabelas³ 6.15, 6.16 e 6.17). Separadamente a Guanina e a Citosina possuem um total de 75 modos vibracionais. Assim existem 6 modos vibracionais adicionais e que estão associados aos modos intermoleculares. Em ambos os métodos os modos vibracionais intermoleculares compreendem deformações e estiramentos envolvendo os grupos amina e ligações N-H das ligações de hidrogênio e dessa forma possui contribuições anarmônicas. Os valores numéricos associados a esses modos

³As tabelas 6.15, 6.16 e 6.17 representam uma única tabela, que contém os valores numéricos de todos os modos vibracionais do complexo citosina-guanina, portanto quando no texto nos referirmos a tabela 6.15 estamos na verdade nos referindo ao conjunto das três tabelas.

vibracionais são os menores valores de todo o espectro do complexo (tabela 6.15). Valores de modos intermoleculares do complexo citosina-guanina foram obtidos previamente por Shishkin [74] (25, 34, 69, 84, 116, 123 cm^{-1}) usando o método Hartree-Fock e estão em acordo com nossos valores obtidos com o mesmo método e mesmo conjunto de funções base.

Os valores experimentais para o espectro vibracional do complexo foram obtidos por Lagant et al [75] em fase cristalina de 1-metilcitosina-9-etilguanina. Comparando com os nossos valores calculados observa-se que os valores obtidos com o funcional BP86 estão em melhor acordo com os valores experimentais. Isto não está muito além do esperado, uma vez que o mesmo funcional produziu bons valores para o espectro dos monômeros isolados.

Qualitativamente não há grandes mudanças entre o espectro dos monômeros isolados e o espectro do complexo (tabela 6.15). Entretanto há alguns modos vibracionais localizados principalmente na região de ligação em que ocorrem grandes deslocamentos de frequência. A partir de agora iremos nos ater a análise detalhada de cada um destes modos cujos valores estão apresentados nas tabelas 6.18 e 6.19 e figuras 6.11 e 6.12.

Analisando os valores da tabela 6.18 vemos que no nível HF os maiores deslocamentos ocorrem para os modos vibracionais *floppy* no grupo NH_2 . No caso do modo simétrico (figura 6.11a) a frequência é inicialmente calculada em 93 cm^{-1} e se torna bastante rígida na ligação de hidrogênio passando para uma frequência 484 cm^{-1} . Qualitativamente isto mostra o efeito da ligação e leva a um resultado final em boa concordância com o valor experimental de 480 cm^{-1} . Usando os métodos que possuem correlação eletrônica (BP86 e B3LYP) os deslocamentos são menores (155 cm^{-1} para o funcional BP86 e 181 cm^{-1} para o funcional B3LYP), próximo do deslocamento de 197 cm^{-1} encontrado por Florian e Leszczynski [68].

O modo vibracional assimétrico (figura 6.11b) torna-se também bastante rígido, observa-se neste caso um deslocamento maior para métodos que possuem correlação eletrônica comparado com o deslocamento observado no nível HF.

Na região intermediária do espectro encontramos deslocamentos de 40 e 34 cm^{-1}

Exp.	HF				BP86				B3LYP			
	C.G	C	G	ΔD	C.G	C	G	ΔD	C.G	C	G	ΔG
	21				22				13			
	36				41				32			
	66				70				67			
122	81				93				96			
	115				127				129			
142	123				136				131			
184	150		152	-2	141		135	6	135		140	-5
203	177	158		19	155	126		29	160	139		21
220	191		180	11	173		153	20	179		163	16
	216	221		-5	194	194		0	198	204		-6
238	229		218	11	209		195	14	214		202	12
295	361		338	23	334		306	28	338		363	-25
356	375		393	-18	337		350	-13	345		316	29
397	396		367	29	361		319	42	377		573	-196
416	416		567	-151	382	374		8	379		333	46
	428	391		37	397	344		53	400	395		5
430	435	433		2	429		570	-141	414	358		56
480	484	93		391	463	308		155	457	276		181
496	533		523	10	484		470	14	499		486	13
	569		582	-13	499		515	-16	524		537	-13
	582		578	4	516		505	11	539		526	13
560	588	580		8	530	529		1	548	546		2
577	602	583		19	542	505		37	563	526		37
	637	665		-28	571	556		15	592	577		15
620	651	625		26	588	610		-22	611	630		-19
	653		349	304	626		607	19	644		627	17
	693		679	14	633		329	304	645		337	308
	717		721	-4	638		645	-7	664		663	1

Tabela 6.15: Comparação entre os valores dos modos vibracionais obtidos em diferentes cálculos (HF, BP86 e B3LYP). Neste caso G.C representa os modos vibracionais do dímero, C e G representam os modos vibracionais dos monômeros e ΔD é a diferença entre a frequência do dímero e a correspondente frequência do monômero. Na primeira coluna apresentamos os valores experimentais obtidos por Lagant et al [75] em fase cristalina 1-metilcitosina-9-etilguanina

692	742		728	14	665		640	26	691		669	22
702	784		788	-4	679		676	3	704		699	5
715	787	800		-13	694		701	-7	724	732		-8
780	821		821	0	697	704		-7	733		732	1
	844	832		12	724	732		-8	764	771		-7
	860	589		271	729		733	-4	771		773	-2
	867	854		13	741	724		17	775	761		14
	870		871	-1	758		766	-8	787	770		17
	878	882		-4	762	740		22	810		817	-7
911	907		907	0	807		807	0	835		836	-1
969	939		653	286	873	515		385	868	534		334
1038	964		971	-7	908	906		2	919		601	318
	1031		1033	-2	909		910	-1	945		945	0
1050	1049	1012		37	911		579	332	961	958		3
1090	1080	1071		9	942	887		55	969	923		46
	1109	1108		1	975	956		19	1004	989		15
	1147		1142	5	1019		1009	10	1061		1048	13
1170	1152		1156	-4	1040		1042	-2	1072		1075	-3
	1211	1218		-7	1089	1051		38	1116		1146	30
1210	1213		1187	26	1091		1108	17	1125	1129		-4
1245	1248	1208		40	1117	1093		24	1144	1095		49
	1266		1244	22	1142		1137	5	1175		1178	3
	1297		1281	16	1158		1032	126	1195		1074	121
	1319	1309		10	1188	1177		11	1226	1217		9
	1429	1391		38	1278	1218		60	1314	1263		51
	1429		1424	5	1284		1266	18	1325		1312	13
1288	1462		1474	-12	1336		1331	5	1368		1368	0
1308	1503	1478		25	1342	1316		26	1389	1363		26
1324	1521		1454	68	1344		1346	-2	1391		1394	-3
1372	1531		1534	-3	1376		1398	-22	1425		1445	-20

Tabela 6.16: continuação

	1570		1576	-6	1400	1399		1	1447	1446		1
1420	1585	1577		8	1408		1290	118	1458		1336	122
	1652	1638		14	1476		1469	7	1538		1524	14
1488	1701		1685	16	1486	1523		-37	1546	1517		29
1536	1716	1730		-14	1517		1512	5	1563	1577		-14
	1746		1735	11	1520	1469		51	1574		1566	12
1568	1786		1784	2	1573		1558	15	1628		1616	12
1608	1794		1776	18	1586		1569	17	1662		1623	39
	1823	1789		34	1613	1586		27	1682	1704		-22
1627	1835		1829	6	1639		1617	22	1702		1674	28
	1857	1855		2	1665	1647		18	1725	1641		84
1659	1916	1982		-66	1693	1761		-68	1752	1819		-67
1703	1949		1998	-49	1730		1774	-44	1781		1830	-109
	3387	3380		7	2887	3506		-619	3112	3608		-496
	3408	3406		2	3002		3499	-497	3210		3581	-371
2912	3426		3429	-3	3138	3126		12	3219	3210		9
2724	3642	3857		-215	3159	3157		2	3242	3273		5
2975	3664		3862	-196	3181		3184	-3	3258		3262	-4
3157	3754		3827	-73	3274		3481	-207	3398		3604	-206
	3894	3892		2	3545	3533		12	3641	3635		6
	3925		3921	4	3565		3562	3	3668		3665	3
3319	3948	4002		-50	3584	3644		-60	3692	3744		-52
	3961		3955	6	3600		3598	2	3716		3698	18

Tabela 6.17: continuação

HF		BP86		B3LYP		HF*		modos vibracionais
C.G	ΔD	C.G	ΔD	C.G	ΔD	C.G	ΔD	
484	391	463	155	457	181	372	197	S def.O NH ₂ fig.6.11a
860	271	873	358	868	334	681	151	A def.O NH ₂ fig. 6.11b
1248	40	1117	24	1144	49	1106	23	S def.P NH ₂ fig. 6.11c
1823	34	1520	51	1725	84	1632	39	A def.P NH ₂ fig. 6.11d
1916	-66	1693	-68	1752	-67	1692	-5	est. C=O fig. 6.11e
3642	-215	2887	-619	3112	-496	3285	-111	A est. NH ₂ fig. 6.11f
3948	-50	3584	-60	3692	-52	3478	-33	S est. NH ₂ fig. 6.11g

Tabela 6.18: Resumo dos modos vibracionais localizados na região de interação e associados ao monômero citosina. Nas três primeiras colunas apresentamos as frequências do dímero C.G e os deslocamentos ΔD calculados das respectivas frequências quando ocorre a formação das ligações de hidrogênio. Na quarta coluna apresentamos as mesmas quantidades observadas por Florian e Leszczynski [68]*. Na última coluna apresentamos os modos vibracionais associados a cada frequência. A nomenclatura usada para designar os modos vibracionais é a mesma usada nos monômeros.

Na região intermediária do espectro encontramos deslocamentos de 40 e 34 cm^{-1} para a região de altas frequências, associado à deformação planar do grupo NH₂ (figuras 6.11 c e d) usando o método HF e no caso do funcional B3LYP obtemos deslocamentos de 84 e 49 cm^{-1} e para o funcional BP86 obtemos 51 a 24 cm^{-1} .

O modo vibracional associado ao estiramento C-O (figura 6.11e) sofre um deslocamento de 66 cm^{-1} para a região de baixas frequências quando usamos o método HF. Usando o método de solvente implícito (SCRF) Florian e Leszczynski [68] observaram um deslocamento de 5 cm^{-1} . Usando os funcionais B3LYP e BP86 o deslocamento do estiramento C-O da citosina sofre um considerável aumento no valor do deslocamento. Encontramos deslocamentos de 67 e 68 cm^{-1} para os funcionais B3LYP e BP86.

Na região de altas frequências os estiramentos no grupo NH₂ apresentam deslocamentos para a região do vermelho em todos os métodos utilizados. Calculamos deslocamento de 50 cm^{-1} associado ao estiramento simétrico planar (figura 6.11f) do grupo NH₂ com o método HF. Florian e Leszczynski calcularam um deslocamento de 33 cm^{-1} para o mesmo modo vibracional. O estiramento assimétrico (figuras 6.11g) possui um deslocamento de 215 cm^{-1} usando o método HF e de 619 e 496 cm^{-1} para os funcionais BP86 e B3LYP.

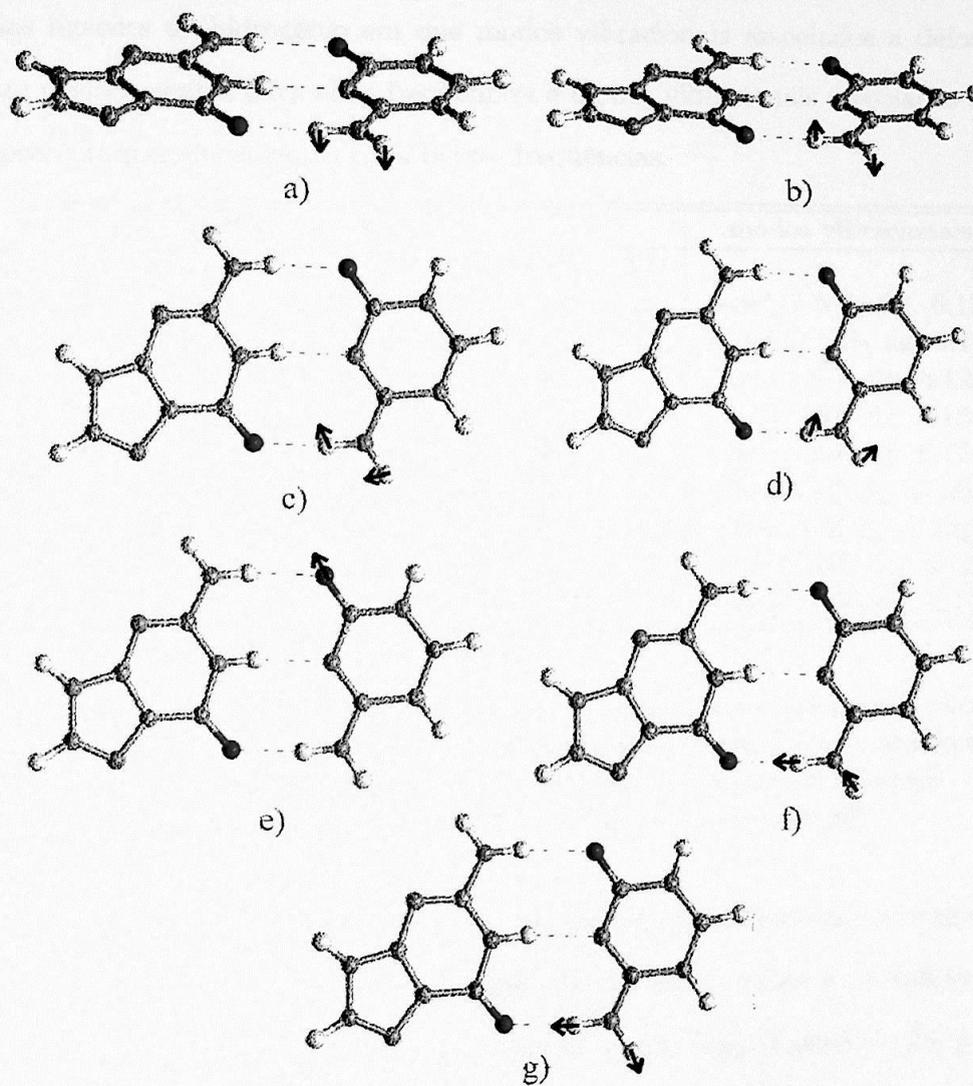


Figura 6.11: Representação dos principais modos vibracionais associados a citosina.

Apesar da grande variação dos valores numéricos dos deslocamentos entre os métodos, todos os valores concordam qualitativamente que os modos vibracionais localizados em baixas frequências tornam-se mais rígidos e deslocam para altas frequências e modos vibracionais associados a estiramentos apresenta deslocamentos para baixas frequências. Este comportamento dos modos vibracionais está de acordo com propriedades espectrais conhecidas das ligações de hidrogênio em que modos vibracionais associados a deformações apresentam deslocamentos para altas frequências e modos vibracionais associados a estiramentos apresentam deslocamentos para baixas frequências.

HF		BP86		B3LYP		HF*		modos vibracionais
C.G	ΔD	C.G	ΔD	C.G	ΔD	C.G	ΔD	
416	-151	429	-141	377	-196	421	33	S def.O NH ₂ fig. 6.12a
653	304	633	304	645	308	641	151	A def.O NH ₂ fig. 6.12b
939	286	911	332	919	318	851	271	def.O N-H fig. 6.12c
1213	26	1142	5	1116	30	1121	17	def.P NH ₂ fig. 6.12d
1521	67	1408	118	1458	122	1592	17	def.P N-H fig. 6.12e
1949	-49	1730	-41	1781	-109	1709	-11	est. C-O fig. 6.12f
3642	-215	3002	-497	3210	-371	3175	-228	est. N-H fig. 6.12g
3754	-73	3274	-207	3398	-206	3241	-132	S est. NH ₂ fig. 6.12h
3961	6	3600	2	3716	18	3476	-3	A est. NH ₂ fig. 6.12i

Tabela 6.19: Resumo dos modos vibracionais localizados na região de interação e associada ao monômero guanina. Nas três primeiras colunas apresentamos as frequências do dímero C.G e os deslocamentos ΔD calculados das respectivas frequências quando ocorre a formação das ligações de hidrogênio. Na quarta coluna apresentamos as mesmas quantidades observadas por Florian e Leszczynski [68]*.

Os modos vibracionais associados a guanina em que apresentam os maiores deslocamentos na frequência na formação da ligação tripla estão expostos na tabela 6.19. O modo vibracional simétrico associado à inversão do grupo NH₂ (figuras 6.12a) possui um deslocamento para a região do vermelho de 151 cm^{-1} no caso do cálculo HF e de 141 e 196 cm^{-1} para os funcionais BP86 e B3LYP respectivamente. Estes valores estão em desacordo com o deslocamento de 33 cm^{-1} para a região de altas frequência encontrado por Florian e Leszczynski [68]. É difícil precisar a origem desta discrepância por se tratar de um modo anarmônico.

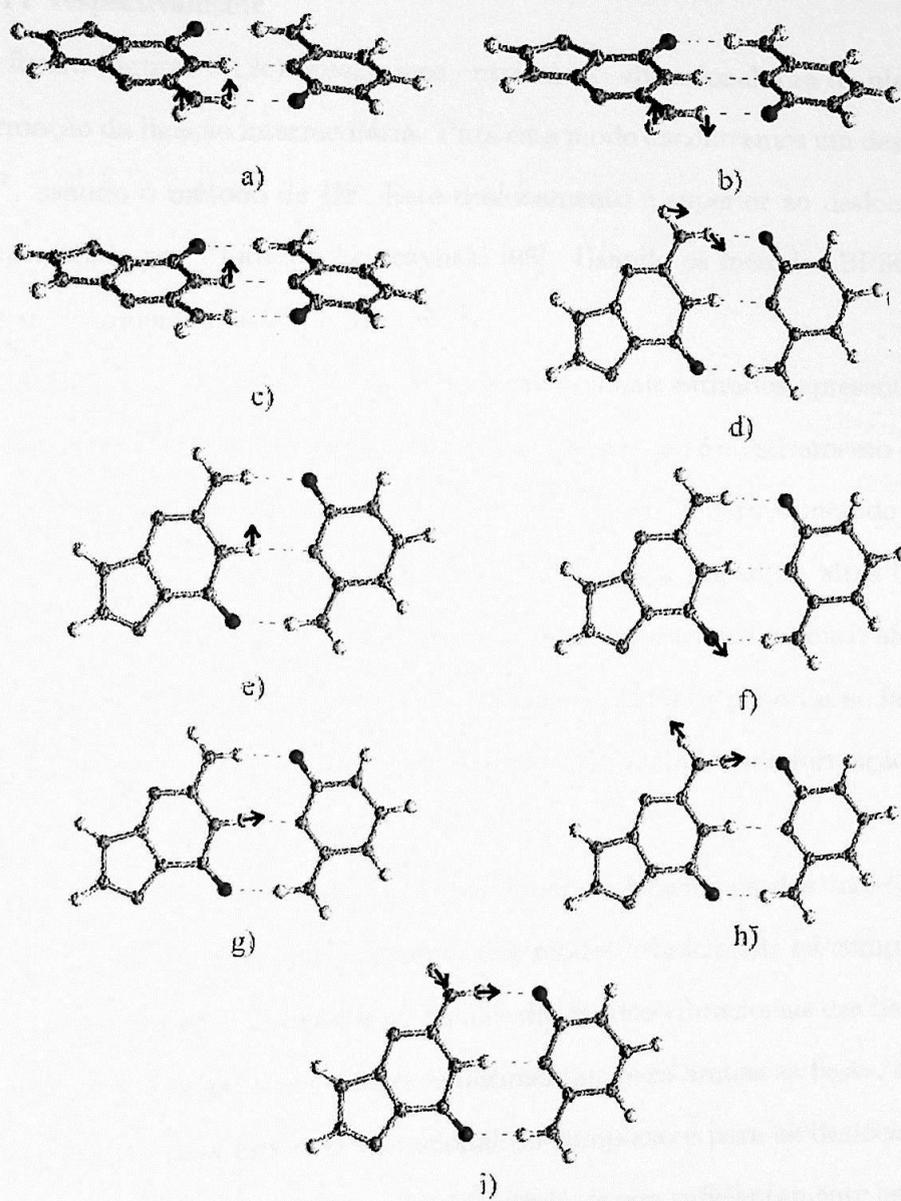


Figura 6.12: Representação dos principais modos vibracionais associados a guanina.

No caso do modo vibracional assimétrico (figura 6.12b) obtemos deslocamentos para a região de altas frequência de 304, 304 e 308 cm^{-1} para o método HF e os funcionais BP86 e B3LYP respectivamente.

Na figura (figuras 6.12c) observamos outro modo vibracional fora do plano e associado à deformação da ligação intermediária. Para este modo encontramos um deslocamento de 286 cm^{-1} , usando o método de HF. Este deslocamento é superior ao deslocamento de 271 cm^{-1} encontrado por Florian e Leszczynski [68]. Usando os métodos BP86 e B3LYP encontramos deslocamentos de 332 e 318 cm^{-1} .

Na região de altas frequências os modos vibracionais estirados apresentam em sua maioria deslocamentos para baixas frequências. A única exceção é o estiramento assimétrico NH_2 (figura 6.12i) em que ocorrem deslocamentos de 6 cm^{-1} para o método HF e de 2 cm^{-1} e 18 cm^{-1} para os funcionais BP86 e B3LYP) para a região de altas frequências. No entanto, todos os métodos concordam que este modo vibracional é pouco afetado pelas ligações de hidrogênio. Há também uma concordância de todos os métodos no fato de que o estiramento N-H (figura 6.12g) é o modo vibracional mais afetado pela formação da ligação de hidrogênio.

A análise dos deslocamentos entre os modos vibracionais dos monômeros e do complexo tem demonstrado o comportamento dos modos vibracionais na complexação das moléculas guanina e citosina. Baseados na análise dos modos vibracionais das bases guanina e citosina isolada e dos respectivos valores experimentais para ambas as bases, acreditamos que os valores obtidos para espectro vibracional do complexo e para os deslocamentos que surgem como conseqüências das ligações de hidrogênio, foram suficientemente bem descritos dentro da aproximação que usamos. No entanto, a análise em diferentes níveis de cálculo revelou uma certa deficiência que métodos baseados em aproximação harmônica tem quando aplicados a problemas que possuem significativa contribuição anarmônica. Isto foi observado através da descrição incorreta de dois modos vibracionais associados a guanina.

6.3 Espectro UV Visível

Encontramos na literatura um considerável número de trabalhos teóricos e experimentais que tratam da obtenção do espectro eletrônico das bases que compõem o DNA [76, 76, 77, 78, 79, 80]. Grande parte dos trabalhos se concentraram no estudo do espectro UV-visível das bases isoladas e em fase gasosa. Além disso devido ao grande número de átomos envolvidos em cada base a maioria dos estudos tem sido feitos usando métodos semi-empíricos. Recentemente tem-se usado métodos *ab initio* multiconfiguracionais no estudo de propriedades óticas de moléculas [81, 82, 55].

Nesta seção iremos inicialmente calcular valores para os espectros UV-visível das bases guanina e citosina isoladas, comparando-os com os valores já existente na literatura. Nosso principal objetivo, no entanto, é determinar as modificações do espectro dos monômeros isolados devido à formação do complexo guanina-citosina. Isto é feito através do uso do método semi-empírico INDO/S discutido na seção 3.3. Além disso, iremos também estudar as contribuições do solvente (água) no espectro do complexo usando o método de solvente implícito (SCRF).

6.3.1 Espectro UV-visível da citosina

A citosina possui um total de 21 orbitais duplamente ocupados pelos elétrons de valência. Para o cálculo CI/S escolhemos 10 orbitais ocupados ($\uparrow\downarrow$) e 10 orbitais virtuais (—) (figura 6.13). As geometrias usadas para o cálculo foram obtidas da otimização da geometria nos métodos Hartree-Fock, teoria de perturbação MP2 e funcional da densidade (B3LYP) com o conjunto de funções base 6-31G(d,p). Os valores do espectro UV-visível obtidos para as diferentes geometrias estão expostos na tabela 6.20.

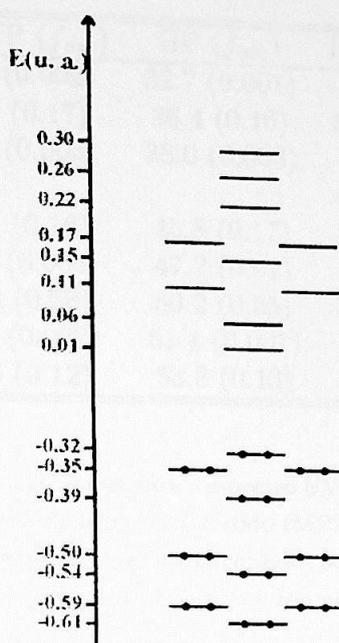


Figura 6.13: Distribuição dos orbitais moleculares da citosina em função da energia.

Comparando os valores calculados com os valores experimentais vemos que os valores obtidos com a geometria otimizada com o método HF são os que melhor se aproximam dos valores experimentais. Isto corrobora com o fato de que a geometria obtida com este método é o que melhor reproduz os valores experimentais. Os valores teóricos correspondentes a primeira transição (37100 cm^{-1}) do espectro experimental estão abaixo deste valor. Este fato também ocorre nos valores obtidos por Broo et al [77] que obtiveram os valores de 36000 cm^{-1} com o mesmo método e geometria MP2/6-31G(d) e 35600 cm^{-1} com o método *ab initio* CIS/6-31G(d). O valor teórico mais próximo do valor experimental é calculado por Takahata [79], 36900 cm^{-1} . O valor correspondente a segunda transição no espectro experimental, 42700 cm^{-1} não é reproduzido por nenhum modelo teórico. Estudo teórico recente por Fülcher et al [81] atribuem esta transição a uma $n-\pi^*$ calculada por eles em 40300 cm^{-1} .

MP2 (f_{osc})	B3PYP (f_{osc})	HF (f_{osc})	Exp.	Cal. (f_{osc})
32.7 (0.002)	32.7 (0.002)	32.7 (0.001)		
35.2 (0.17)	35.1 (0.17)	36.4 (0.16)	37.1	36.0 (0.17)
38.0 (0.003)	38.2 (0.003)	38.0 (0.003)		
			42.7	
45.4 (0.13)	45.1 (0.16)	45.8 (0.17)	46.5	44.9 (0.16)
47.5 (0.01)	47.4 (0.005)	47.2 (0.01)		47.2 (0.007)
49.3 (0.90)	49.3 (0.88)	50.2 (0.85)	50.8	49.5 (1.045)
50.7 (0.01)	50.1 (0.002)	51.4 (0.001)		
53.9 (0.11)	53.5 (0.12)	53.8 (0.13)		53.8 (0.09)

Tabela 6.20: Comparação dos valores calculados para o espectro UV-visível (10^3 cm^{-1}) da citosina usando o método INDO/S. A geometria foi otimizada a nível *ab initio* (MP2, B3LYP e HF) e usando um conjunto de funções base 6-31G(d,p). Os valores experimentais foram obtidos por Zaloudek et al [80] em fase cristalina. Na última coluna apresentamos valores calculados por Broo e Holmén [77] usando o método INDO/S com a geometria obtida em nível MP2/6-31G(d).

Os valores teóricos calculados correspondente à terceira e quarta transição no espectro experimental estão em bom acordo com os valores experimentais. Os valores estão também em acordo com os valores calculados por Broo et al (tabela 6.20). Baseado neste comportamento do espectro experimental e calculado podemos ver que as maiores discrepâncias entre o espectro experimental e calculado ocorrem na região de baixas energias onde estão localizadas as transições de menor intensidade. As transições calculadas com diferentes geometrias nas regiões 33, 38 e 51 $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ são de muito baixa intensidade e não são vistas no espectro experimental e nem reportadas por Broo et al [77].

Energia de Transição $\times 10^3$ (cm^{-1}) (força de oscilador)	Contribuição % (Transição)	Orbitais
32.7 (0.001)	68 ($n - \pi^*$)	1 \rightarrow 0
	16 ($n - \pi^*$)	3 \rightarrow 0
36.4 (0.16)	92 ($\pi - \pi^*$)	0 \rightarrow 0
	41 ($n - \pi^*$)	1 \rightarrow 0
38.0(0.003)	36 ($n - \pi^*$)	1 \rightarrow 1
	12 ($n - \pi^*$)	3 \rightarrow 0
45.8 (0.17)	81 ($\pi - \pi^*$)	2 \rightarrow 0
	13 ($\pi - \pi^*$)	0 \rightarrow 1
	32 ($n - \pi^*$)	3 \rightarrow 0
47.2 (0.01)	28 ($n - \pi^*$)	1 \rightarrow 0
	24 ($n - \pi^*$)	1 \rightarrow 1
50.2 (0.85)	79 ($\pi - \pi^*$)	0 \rightarrow 1
	12 ($\pi - \pi^*$)	2 \rightarrow 0
51.4 (0.001)	90 ($\pi - \sigma^*$)	0 \rightarrow 0
53.8 (0.13)	90 ($\pi - \pi^*$)	2 \rightarrow 0

Tabela 6.21: Espectro UV da citosina obtido usando a geometria HF com o conjunto de funções base 6-31G(d,p). A terceira coluna apresenta a transição de orbitais, neste caso usamos a seguinte notação: X \rightarrow Y refere-se a uma transição do orbital HOMO-X para o orbital LUMO+Y.

Analisando a estrutura dos orbitais obtidos usando a geometria de HF (tabela 6.21), vemos que a transição mais intensa do espectro é calculada em 50200 cm^{-1} , que é basicamente (79%) associada a transição HOMO \rightarrow LUMO+1. Este valor está em acordo com o valor 49500 cm^{-1} encontrado por Broo et al [77] para a transição de intensidade máxima. A transição HOMO \rightarrow LUMO para o espectro visível da citosina foi obtido em 36400 cm^{-1} .

Transições $n-\pi^*$ possuem pequenas intensidades e por isso são de difícil observação experimental.

6.3.2 Espectro UV-visível da guanina

No caso da guanina adotamos o mesmo procedimento usado na seção anterior no cálculo do espectro da citosina com exceção de que neste caso, pelo fato do número de átomos ser maior, usamos para o cálculo CI 14 orbitais ocupados (—●—) e 14 orbitais desocupados (—) de menor energia. Na figura 6.14 ilustramos apenas a distribuição dos 10 orbitais em função da energia.

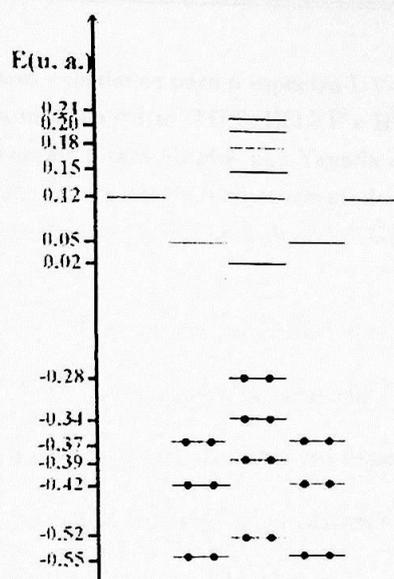


Figura 6.14: Distribuição dos orbitais moleculares da guanina em função da energia.

Os valores calculados para as energias de excitação estão em bom acordo com os valores experimentais como pode ser visto na tabela 6.22. De forma geral, o espectro obtido com a geometria HF reproduz melhor o comportamento do espectro experimental, da mesma forma como notado anteriormente no caso da citosina.

Observamos na tabela 6.22 que na região de altas energias, onde estão localizados as transições mais intensas, não há uma significativa diferença entre os valores obtidos para os vários métodos. Em baixas energias, onde as intensidades de transição são menores,

MP2 (f_{osc})	B3LYP (f_{osc})	HF (f_{osc})	Exp ^a .	Exp ^b .	Cal ^c .
32.4 (0.33)	32.2 (0.33)	33.5 (0.33)	34.6	36.0	32.8
37.9 (0.25)	38.1 (0.26)	39.6 (0.23)	39.8	39.4	37.8
40.6 (0.04)	40.8 (0.04)	40.8 (0.003)			41.0
41.5 (0.004)	41.0 (0.01)	42.2 (0.05)			
42.9 (0.03)	42.5 (0.03)	42.3 (0.03)			
45.4 (0.01)	45.2 (0.01)	46.6 (0.01)			
49.7 (0.30)	49.6 (0.40)	50.7 (0.44)	50.0-50.5	49.0	49.7
51.6 (0.06)	51.7 (0.06)	53.0 (0.03)			
53.8 (0.31)	53.7 (0.29)	54.6 (0.29)	54.1	53.0	53.6

Tabela 6.22: Comparação dos valores calculados para o espectro UV-visível da guanina usando o método INDO/S com geometria otimizada a nível *ab initio* (MP2, B3LYP e HF) e usando um conjunto de funções base 6-31G(d,p). Os valores experimentais foram obtidos por Yanada et al [78]^a em 'Sublimed film' e por Clark et al [76]^b em cristal de 9-etilguanina. Os valores apresentados na última coluna da tabela foram calculados por Broo et al [77]^c usando o método MP2 com base 6-31G(d).

vemos que há um deslocamento entre os valores calculados com o uso das geometrias obtidas através dos métodos B3LYP, MP2 em relação a geometria HF.

Iremos concentrar as análises quantitativas no espectro obtido a partir da geometria obtida com o uso do método HF. Os resultados obtidos estão expostos na tabela 6.23. Baseado nestes dados, observamos que o pico de absorção mais intenso do espectro ocorre em 50700 cm^{-1} . Esta energia está associada a uma transição $\pi - \pi^*$ composta basicamente por 56% de uma transição HOMO-2 \rightarrow LUMO e 25% da transição HOMO \rightarrow LUMO+4. Experimentalmente, o valor máximo do pico de absorção da guanina é determinado em $\approx 50000 \text{ cm}^{-1}$ por Yanada et al [78], o que concorda com nosso cálculo. A transição HOMO \rightarrow LUMO para a guanina é calculada em 33500 cm^{-1} .

Energia de transição $\times 10^3$ (cm^{-1}) (força do oscilador)	Contribuição % (Transição)	Orbitais
33.5 (0.33)	93 ($\pi - \pi^*$)	0 \rightarrow 0
39.6 (0.23)	84 ($\pi - \pi^*$)	0 \rightarrow 1
40.8 (0.003)	64 ($n - \pi^*$)	3 \rightarrow 0
42.2 (0.05)	11 ($n - \pi^*$)	6 \rightarrow 0
	84 ($\pi - \pi^*$)	0 \rightarrow 2
42.3 (0.03)	31 ($n - \pi^*$)	3 \rightarrow 1
	23 ($n - \pi^*$)	3 \rightarrow 2
	13 ($n - \pi^*$)	6 \rightarrow 1
46.6 (0.01)	64 ($\pi - \sigma^*$)	0 \rightarrow 3
	13 ($n - \pi^*$)	1 \rightarrow 0
	11 ($\pi - \sigma^*$)	0 \rightarrow 6
50.7 (0.44)	56 ($\pi - \pi^*$)	2 \rightarrow 0
	25 ($\pi - \pi^*$)	0 \rightarrow 4
53.0 (0.03)	35 ($\pi - \pi^*$)	0 \rightarrow 4
	32 ($\pi - \pi^*$)	4 \rightarrow 0
54.6 (0.29)	34 ($\pi - \pi^*$)	4 \rightarrow 1
	18 ($\pi - \pi^*$)	5 \rightarrow 1

Tabela 6.23: Espectro UV da guanina obtido usando a geometria HF. A terceira coluna apresenta a transição de orbitais. Neste caso usamos a seguinte notação: X \rightarrow Y refere-se a uma transição do orbital HOMO-X para o orbital LUMO +Y.

6.3.3 O complexo citosina-guanina

O complexo C-G possui 49 orbitais duplamente ocupados. Usamos para o cálculo CI o conjunto de 24 ocupados e 24 orbitais virtuais. O nosso principal objetivo nesta seção é entender as mudanças no espectro eletrônico quando ocorre a formação do complexo, além de determinar o espectro UV-visível do complexo. Desta forma, faremos uma análise que engloba os valores obtidos para o espectro dos monômeros separados e para o espectro do complexo.

Para o estudo do espectro UV do complexo privilegiamos o espectro obtido com a geometria calculada com o método HF, devido ao fato que espectros obtidos com a geometria deste método apresentaram o melhor comportamento em relação ao espectro experimental para os monômeros isolados. Os valores obtidos estão expostos na tabela 6.24.

Energia de Transição $\times 10^3$ (cm^{-1}) (força do oscilador)	Contribuição. (%) (Transição)	Orbitais
33.1 (0.002)	38 ($n - \pi^*$)	$2 \rightarrow 0$
	18 ($\pi - \pi^*$)	$4 \rightarrow 0$
	15 ($\pi - \pi^*$)	$3 \rightarrow 0$
33.3 (0.29)	88 ($\pi - \pi^*$)	$0 \rightarrow 1$
35.6 (0.002)	46 ($n - \pi^*$)	$2 \rightarrow 3$
37.3 (0.22)	88 ($\pi - \pi^*$)	$1 \rightarrow 0$
38.4 (0.26)	82 ($\pi - \pi^*$)	$0 \rightarrow 3$
38.9 (0.003)	19 ($\pi - \pi^*$)	$4 \rightarrow 2$
	13 ($\pi - \pi^*$)	$4 \rightarrow 6$
	13 ($n - \pi^*$)	$3 \rightarrow 2$
40.8 (0.0001)	97 ($\pi - \pi^*$)	$0 \rightarrow 0$
42.1 (0.04)	94 ($\pi - \pi^*$)	$0 \rightarrow 3$
42.4 (0.03)	22 ($n - \pi^*$)	$6 \rightarrow 3$
	21 ($n - \pi^*$)	$6 \rightarrow 4$
	11 ($n - \pi^*$)	$10 \rightarrow 3$
41.3 (0.32)	51 ($\pi - \pi^*$)	$3 \rightarrow 0$
	37 ($n - \pi^*$)	$4 \rightarrow 0$
46.6 (0.01)	72 ($\pi - \sigma^*$)	$0 \rightarrow 8$
	10 ($\pi - \pi^*$)	$0 \rightarrow 7$
	10 ($\pi - \sigma^*$)	$0 \rightarrow 11$
47.5 (0.003)	21 ($n - \pi^*$)	$9 \rightarrow 0$
	20 ($n - \pi^*$)	$2 \rightarrow 0$
	18 ($n - \pi^*$)	$4 \rightarrow 0$
50.0 (0.35)	72 ($\pi - \pi^*$)	$1 \rightarrow 2$
50.6 (0.56)	40 ($\pi - \pi^*$)	$5 \rightarrow 1$
	27 ($\pi - \pi^*$)	$0 \rightarrow 7$
	12 ($\pi - \pi^*$)	$1 \rightarrow 2$
54.1 (0.49)	66 ($\pi - \pi^*$)	$7 \rightarrow 2$

Tabela 6.24: Espectro UV do complexo. Na terceira coluna apresentamos as transições entre os orbitais moleculares, a notação usada é a mesma que foi usada para os monômeros.

Podemos observar que as transições intensas estão localizadas em energias próximas as que foram encontradas para os monômeros isolados. Isto nos leva a fazer um estudo detalhado no sentido de identificar no complexo as transições que existiam nos monômeros isolados. Analisando as componentes atômicas de cada orbital molecular envolvido nas transições mais intensas do espectro do complexo e dos monômeros observamos que as transições intensas do complexo são formadas por transições que já existiam nos monômeros isolados. Desta forma, nota-se que a complexação acarreta um deslocamento das bandas originais dos monômeros. Desta forma, nota-se que a complexação acarreta um deslocamento das bandas originais das moléculas individuais. Os deslocamentos espectrais devido a complexação estão representados na figura 6.15 na última coluna da tabela 6.25. Os maiores deslocamentos são observados na região intermediária do espectro. A transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da citosina calculada em 36400 cm^{-1} aparece no complexo deslocada para o azul por cerca de 900 cm^{-1} . Seme-lhantemente, as transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da guanina calculadas em 38400 e 44300 cm^{-1} aparecem deslocadas para o vermelho de 1200 e 1500 cm^{-1} .

É interessante analisar agora a possível existência de transições do tipo de transferência de carga e que, portanto, não ocorrem nos monômeros.

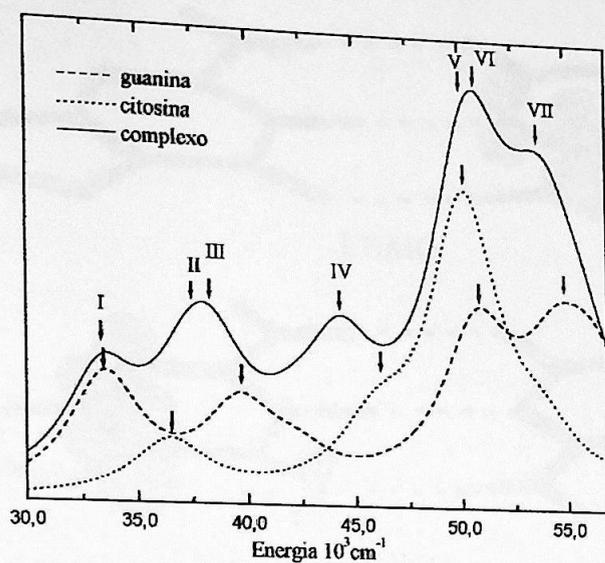


Figura 6.15: Espectro UV-visível do complexo C.G e dos monômeros guanina e citosina calculado usando a geometria obtida com o método HF com o conjunto de funções base 6-31G(*d,p*).

Num.	complexo	guanina	citosina	deslocamento
I	33.3 (0.29)	33.5 (0.33)		-200
II	37.3 (0.22)		36.4 (0.16)	900
III	38.4 (0.26)	39.6 (0.23)		-1200
VI	44.3 (0.32)		45.8 (0.17)	-1500
V	50.0 (0.35)		50.2 (0.85)	-100
VI	50.6 (0.56)	50.7 (0.44)		-100
VII	54.1 (0,49)	54.6 (0.29)		-500

Tabela 6.25: Valores das transições mais intensas (10^3 cm^{-1}) do complexo e de cada monômero isolado. Os valores apresentados na última referen-se aos deslocamentos (cm^{-1}) em frequência entre os valores das transições do complexo e dos monômeros.

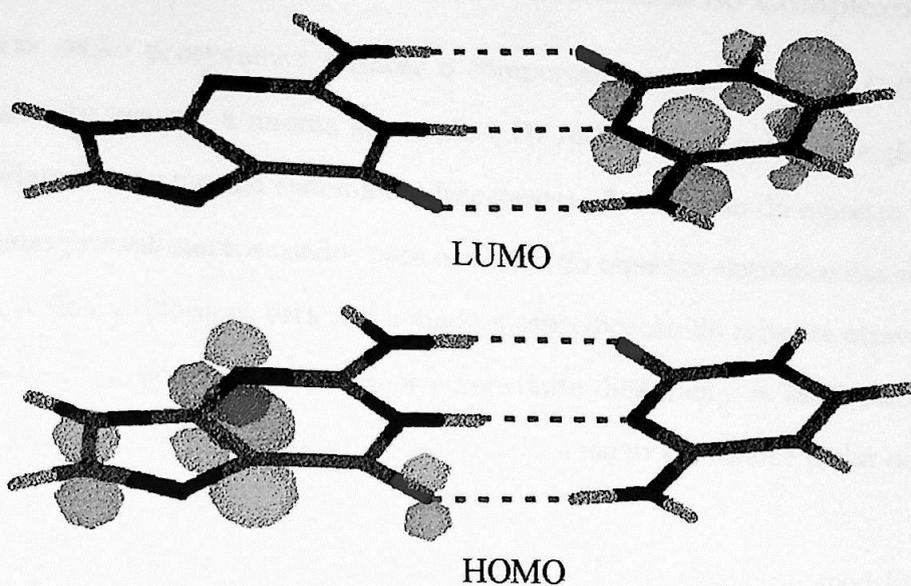


Figura 6.16: Transição do tipo de transferência de carga observada no complexo. A transferência de carga ocorre da guanina para a citosina.

Observamos de fato no espectro do complexo uma transição do tipo transferência de carga HOMO→LUMO localizada em 40800 cm^{-1} . Na figura 6.16 ilustramos os orbitais moleculares através das contribuições atômicas onde observamos que o orbital HOMO está localizado preferencialmente na guanina e o orbital LUMO está localizado na citosina que claramente indica uma transferência de carga.

6.3.4 O Efeito do Solvente no Espectro Eletrônico do Complexo C-G

Nesta seção procuramos verificar o comportamento do complexo C-G em meio solvente. Para isto usamos a mesma geometria (HF/6-31G(d,p)) usada na seção anterior, quando estudamos este mesmo sistema em fase gasosa. A obtenção do espectro UV-visível segue os mesmos procedimentos usados para o cálculo do espectro eletrônico dos sistemas em fase gasosa. A única diferença está relacionado à especificação do solvente através da constante dielétrica. Em nosso estudo usamos a constante dielétrica $\epsilon = 78.39$ correspondente ao solvente água. O raio de cavidade é determinado a partir do volume molar do soluto, da forma como foi apresentado no capítulo 5.

Os valores obtidos para o espectro eletrônico do complexo neste modelo de solvente apresentaram um comportamento qualitativo semelhante ao espectro obtido para a molécula em fase gasosa (figura 6.17). As maiores variações entre ambos os espectros ocorrem na região de baixas energias onde as transições são menos intensas (veja tabela 6.26).

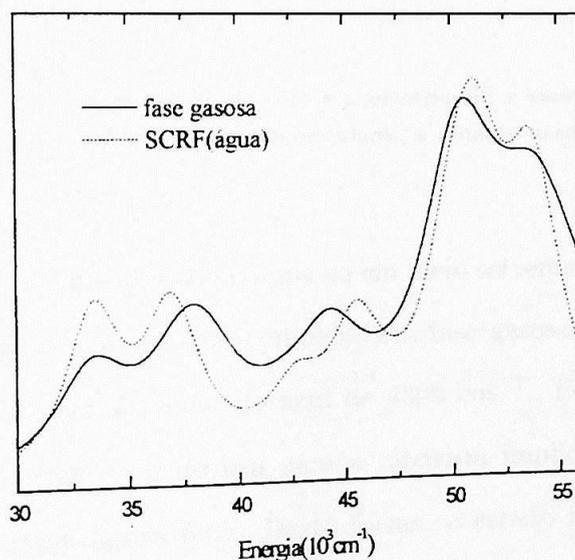


Figura 6.17: Comparação entre o espectro eletrônico calculado para o complexo em fase gasosa e o espectro obtido com o método de solvente contínuo (SCRF). A geometria usada para ambos os cálculos foi obtida com o método ab-initio HF e com base 6-31(d,p).

Energia $\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (força de oscilador)	Contribuição (Transição)	orbitais
33.4 (0.36)	88 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	0 \rightarrow 0
34.0(0.00)	74 ($n \rightarrow \pi^*$)	2 \rightarrow 1
	13 ($n \rightarrow \pi^*$)	5 \rightarrow 1
35.1 (0.00)	41 ($n \rightarrow \pi^*$)	4 \rightarrow 2
	18 ($n \rightarrow \pi^*$)	4 \rightarrow 3
	13 ($n \rightarrow \pi^*$)	4 \rightarrow 6
36.9 (0.27)	84 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	1 \rightarrow 1
37.5 (0.10)	77 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	0 \rightarrow 2
42.3 (0.13)	94 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	0 \rightarrow 3
45.2 (0.28)	87 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	3 \rightarrow 1
45.3 (0.00)	97 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	0 \rightarrow 1
46.9(0.00)	39 ($n \rightarrow \pi^*$)	7 \rightarrow 3
	30 ($n \rightarrow \pi^*$)	4 \rightarrow 0
48.7 (0.00)	32 ($n \rightarrow \pi^*$)	2 \rightarrow 0
	18 ($n \rightarrow \pi^*$)	4 \rightarrow 0
49.0(0.00)	27 ($n \rightarrow \pi^*$)	2 \rightarrow 4
	22 ($n \rightarrow \pi^*$)	5 \rightarrow 1
50.1 (0.31)	73 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	1 \rightarrow 4
51.1 (0.55)	41 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	6 \rightarrow 0
	27 ($\pi \rightarrow \pi^*$)	0 \rightarrow 6
51.5 (0.01)	37 ($n \rightarrow \pi^*$)	4 \rightarrow 0
	37 ($n \rightarrow \pi^*$)	2 \rightarrow 0

Tabela 6.26: Espectro UV do complexo obtido com a geometria HF e campo de Reação. Na terceira coluna apresentamos as transições entre os orbitais moleculares. a notação usada é a mesma que foi usada para os monômeros.

Para o espectro de absorção do complexo em meio solvente, vemos que a transição de transferência de carga que existia no complexo em fase gasosa continua (figura 6.18). porém aparece deslocada para a região do azul de 4500 cm^{-1} . De fato a transição é do tipo $\pi - \pi^*$ e transfere carga da **guanina** para a **citossina** implicando numa diminuição do momento de dipolo (veja figura 6.6). Desta forma, o estado fundamental com maior momento de dipolo, estabiliza mais no meio aquoso que o estado excitado implicando num aumento da energia de transição, passando de um valor E para E*, como indicado na figura 6.19.

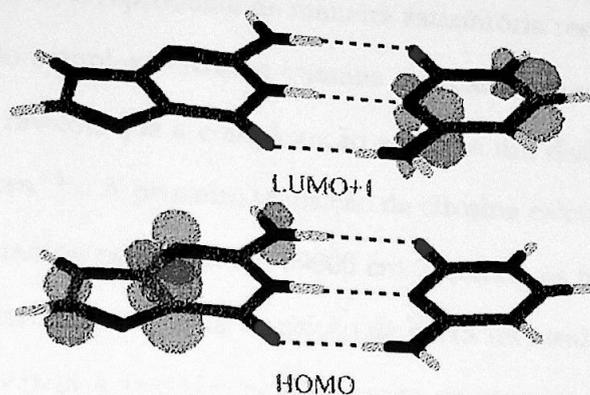


Figura 6.18: Transição de transferência de carga na presença de solvente (água).

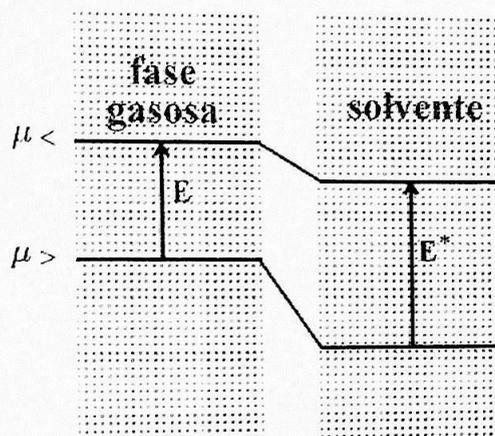


Figura 6.19: Comportamento da energia de transição do complexo citosina-guanina. No lado esquerdo da figura ilustramos a energia de transição do complexo isolado (E). No lado direito há um aumento dessa energia (E*) de transição tendo em vista que o momento de dipolo do estado fundamental é maior comparado com o estado excitado e por isso em meio solvente ocorre uma maior estabilização.

De forma geral o estudo do espectro UV-visível dos monômeros isolados usando o método semi-empírico INDO/S reproduziu de maneira satisfatória resultados experimentais e calculados. A análise do complexo citosina-guanina comparado com os espectros de cada uma das bases isoladas, revelou que a complexação acarreta um deslocamento das bandas de absorção de até 1500 cm^{-1} . A primeira transição da citosina calculada em 36400 cm^{-1} e a segunda transição da guanina calculada em 39600 cm^{-1} sofrem os maiores deslocamentos. Adicionalmente no espectro aparece uma transição de baixa intensidade calculada em 4800 cm^{-1} que pode ser associada a transferência de carga da guanina para a citosina. Esta transição apesar de ser uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ apresentou um deslocamento de 4500 cm^{-1} para a região do azul.

Capítulo 7

Conclusão

Neste trabalho fizemos um estudo detalhado de várias propriedades das bases nitrogenadas guanina e citosina e do complexo que estas bases formam através de três ligações de hidrogênio. Nosso principal interesse foi determinar as mudanças em propriedades geométricas, vibracionais e eletrônicas que surgem como conseqüências das ligações de hidrogênio.

No caso das bases isoladas nossos resultados mostram que os grupos amina presos aos anéis principais das bases possuem uma estrutura piramidal, porém como uma energia na ordem de KT o que demonstra a grande flexibilidade dessas estruturas. Esta flexibilidade também pode ser observada na grande variação observada no valor associado a deformação fora do plano do grupo NH_2 nos diferentes níveis de cálculo usados para o cálculo do espectro vibracional das bases nitrogenadas isoladas. Para os outros modos vibracionais obtemos valores que estão em bom acordo com os valores experimentais quando usamos o funcional da densidade (BP86). Estes resultados vem de encontro com tendências recentes na literatura, em que um número cada vez maior de trabalhos tem usado funcionais no cálculo de propriedades moleculares, principalmente vibracionais.

No caso do complexo citosina-guanina os valores que obtivemos para as distâncias das ligações de hidrogênio sugerem que a inclusão de correlação eletrônica é mais relevante

que o uso de um conjunto maior de funções base.

Uma análise detalhada é feita da variação dos espectros vibracionais usando-se diferentes modelos teóricos.

No espectro eletrônico, a formação do complexo leva a deslocamentos espectrais de até 1500 cm^{-1} . Transições intensas são deslocadas tanto em direção ao azul quanto em direção ao vermelho devido a complexação. Estas transições mantêm as suas características e permanecem localizadas nos respectivos monômeros. Entretanto, aparece uma transição adicional de baixa intensidade que corresponde a uma transferência de carga da guanina para a citosina. A inclusão do efeito de solvente, através do modelo de campo de reação autoconsistente, mostra que a transição de transferência de carga se desloca consideravelmente para o azul e se mantém de baixa intensidade, dificultando sua observação experimental.

Referências Bibliográficas

- [1] J. D. Watson and F. H. C. Crick, *Nature*, **171**, 737 (1953).
- [2] Venter et al, *Science*, **291**, 1304 (2001).
- [3] J. D. Mc. Pherson et al, *Nature*, **409**, 934 (2001).
- [4] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann d. Phys.*, **84**, 457 (1927).
- [5] H. Goldstein, *Classical Mechanics*, Addison-Wesley, London (1980).
- [6] A Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover, Mineola N.Y (1947).
- [7] C.C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [9] W. Kohn and J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [10] *Estrutura Eletrônica de Materiais*, notas de aula do Prof. Adalberto Fazzio.
- [11] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **33**, 8822 (1986).
- [12] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).
- [13] J. P. Perdew and Wang, *Phys. Rev. B*, **38**, 88001 (1986).

- [14] Langreth e J. P. Perdew, Phys. Rev. B, 21, 5469 (1980).
- [15] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [16] C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, Phys. Rev. B, **37**, 785 (1988).
- [17] R. Hoffmann, J. Chem. Phys., **39**, 1397 (1963).
- [18] R. Hoffmann, J. Chem. Phys., **40**, 2745 (1964).
- [19] J. A. Pople and D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory" McGraw-Hill, New York (1970).
- [20] M. C. Zerner "ZINDO: A Semi-Empirical Program Package" University of Florida, Gaines Ville, FL 32611.
- [21] J. Ridley and M. C. Zerner, Theor. Chem. Acta, **32**, 111 (1973).
- [22] M. Karplus and R. Proter, "*Atoms and Molecules: An Introduction for Students of Physical Chemistry*", New York (1970).
- [23] Física Atômica e Molecular, notas de aula do Prof. Sylvio Canuto.
- [24] G. Barrow, "*Introduction to Molecular Spectroscopy*", McGraw-Hill, New York (1962).
- [25] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH Publishers, New York (1990).
- [26] W. P. Hayes and C. J. Tommons, Spec. Acta, **21**, 529 (1965).
- [27] M. B. Ledger and P. Suppan, Spec. Acta A, **23**, 641 (1967).
- [28] L. Onsager, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1486 (1938).
- [29] J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., **78**, 2626 (1983).
- [30] M. Born, Z. Phys., **1**, 45 (1920).

- [31] J. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 9324 (1994).
- [32] T. J. Blair, K. Krogh-Jespersen and R. M. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 6948 (1989).
- [33] O. Tapia and O. Goscinski, *Mol. Phys.*, **29**, 1653 (1975).
- [34] J. L. Rivail, B. Terryn and M. F. Ruiz-Lopez, *J. Mol. Struct.(Theochem)*, **120**, 387 (1985).
- [35] K. V. Mikkelsen, H Agren, H. J. A. Jensen and T. J. Helgaker, *Chem. Phys.*, **89**, 2086 (1989).
- [36] O. Tapia, *Molecular Interactions*, Wiley, New York (1982).
- [37] G. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York (1997).
- [38] M. Jackman. "*Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*" Pergamon Press, New York (1959).
- [39] J. D. Roberts. "*Nuclear Magnetic Resonance*" Mc Graw-Hill, New York (1959).
- [40] N. R. Kester. *J. Chem. Phys.* **48**, 252 (1968).
- [41] S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970).
- [42] G. Bakalarski, P. Grochowski, J. S. Kwiatkowski, B. Lesyng and J. Leszczynski, *Chem. Phys.*, **204**, 301 (1996).
- [43] J. Sponer and P. Hobza, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3161 (1994).
- [44] J. Sponer, J. Leszczynski and P. Hobza, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1965 (1996).
- [45] C. Aleman, *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 461 (1999).
- [46] V. Subramanian, D. Sivanesan and T. Ranasani, *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 189 (1998).

- [47] Gaussian 98, Revision A.7, M. J. Frisch et al, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [48] D. L. Barker and R. E. Marsh, *Acta Cryst.*, **17**, 1581 (1964).
- [49] V. T. Thewalt, C. E. Bugg and R. E. Marsh, *Acta Cryst.*, **B27** 2358 (1971).
- [50] J. Sponer and P. Hobza, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **35**, 304 (1994).
- [51] P. Hobza and J. Sponer, *Chem. Phys. Lett.*, **261**, 371 (1996).
- [52] J. Sponer, R. Burcl and P. Hobza, *J. of Biomol. Struct. & Dyn.*, **11**, 1357 (1994).
- [53] R. C. Johnson, T. D. Power, J. S. Holt, B. Immaraporn, J. E. Monat, A. A. Sissoko, M. M. Yanik, A. V. Zogorodny and S. M. Cybulski, *J. Phys. Chem.*, **100**, 18875 (1996).
- [54] H. Bach, D. R. Garmer, P. G. Jasien, M. Krauss and W. Stevens, *J. Chem. Phys. Lett.*, **163**, 514 (1989).
- [55] M. P. Fülscher, L. Serrano-Andrés and B. O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6168 (1997).
- [56] M. J. Rosemberg, N. C. Seeman, R. O. Day and A. Rich, *J. Mol. Biol.*, **104**, 145 (1976).
- [57] I. R. Gould and P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2493 (1994).
- [58] C. F. Guerra, F. M. Bicklhaupt, J. G. Snijders and E. J. Baerends *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4117 (2000)
- [59] J. Florian and J. Leszczysky, *Int. J. of Quantum Chem.*, **22**, 207 (1995).
- [60] I. K. Yanson, A. B. Teplitsky and L. F. Sukhodub, *Biopolymers*, **18**, 1149 (1979).
- [61] M. J. Nowak, H. Rostkowsak, L Lapinski, J. S. Kwiatkowski and J. Leszczynski, *J. Phys. Chem.*, **98**, 2813 (1994).
- [62] M. J. Nowak, H. Rostkowsak, L Lapinski, J. S. Kwiatkowski and J. Leszczynski, *Spectrochim. Acta.*, **50A**, 1081 (1994).

- [63] W. B. Person e K. Szczepaniak, *Vibrational Spectra and Structure*, Elsevier, Amsterdam (1993).
- [64] W. B. Person, K. Szczopaniak, M. Szczesniak and J. E. DelBene, *Recent Experimental and Computational Advances in Molecular Spectroscopy*, Vol. 406C, Kluwer, Amsterdam, (1993).
- [65] I. R. Gould, M. A. Vicent, I. H. Hiller, L. Lapinski and M. J. Nowak, *Spectrochim. Acta*, **48A**, 811 (1992).
- [66] M. Szczesniak, J. Leszczynski and W. B. Person, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2731 (1992).
- [67] I. A. Gould, M. A. Vicente and I. H. Hillier, *Spectrochim. Acta*, **49A**, 1727 (1993).
- [68] J. Florian e J. Leszczynski, *Int. J. of Quantum Chem.: Quantum Biology Symposium*, **22**, 207 (1995).
- [69] J. S. Kwiatkowski, T. J. Zielinski and R. Rein, *Advances Quantum Chemistry* **18**, 85 (1986).
- [70] I. Levine, *Molecular Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York (1970).
- [71] S. Scheiner, *Hydrogen Bonding a Theoretical Perspective*, Oxford University Press, New York (1997).
- [72] J. Pople, A. P. Scott, M. W. Wong and L. Radom, *Israel Journal of Chemistry*, **33**, 345 (1993).
- [73] K. Szczepaniak and M. Szczesniak, *J. Mol. Struct.*, **156**, 29 (1987).
- [74] O. V. Shishkin, J. Sponer and P. Hobza, *J. Mol. Struct.*, **477**, 15 (1999).
- [75] P. Lagant, G. Vergoten, P. Dereumaux and R. Dhennin, *J. of Raman Spectroscopy*, **21**, 215 (1990).

- [76] L. B. Clark, *J. of Am. Chem. Soc.*, **99**, 3934 (1977).
- [77] A. Broo and A. Holmén, *J. Phys. Chem.*, **101**, 3589 (1997).
- [78] T. Yanada and H. Futone, *Biopolymers*, **6**, 43 (1968).
- [79] Y. Takahata, *J. of Mol. Struct. (Theochem)*, **283**, 289 (1993).
- [80] F. Zaloudek, J. S. Novros and L. B. Clark, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7344 (1985).
- [81] M. P. Fülcher e B. O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2089 (1995).
- [82] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülcher, P. Malmqvist and L. Serrano-Andrés, *Advances in Chemical Physics*, **Vol. XCIII**, 219 (1996).