

PARAMETRIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PARA SIMULAÇÕES DE DINÂMICA ELETRÔNICA

AUGUSTO CARDOZO ARGONDIZZO¹; ROBSON DA SILVA OLIBONI²

¹Grupo de catálise e estudos teóricos, Universidade Federal de Pelotas – argondizzo@gmail.com

²Grupo de catálise e estudos teóricos, Universidade Federal de Pelotas – rooliboni@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Processos de transferência de carga e energia são essenciais em dispositivos de conversão de energia solar em energia elétrica ou energia química, sendo o maior exemplo o caso da fotossíntese nas plantas e nas bactérias, como no complexo Fenna-Mathews-Olson (FMO). Nestes processos, a descrição da dinâmica eletrônica e sua relação com a dinâmica molecular é essencial para a correta descrição destes fenômenos.

Neste trabalho serão realizados cálculos de estrutura eletrônica de três moléculas orgânicas através de dois métodos distintos, a teoria do funcional da densidade (DFT) e o método de Hückel estendido (EHT).

No método de Hückel estendido são utilizados valores empíricos ao invés do cálculo explícito de algumas integrais (como as integrais de Coulomb) e outras são resolvidas pelo programa; por isso este método é denominado semi-empírico. Além de parâmetros empíricos, os cálculos restringem-se aos elétrons de valência, e com isso o custo computacional é menor (ALCÁCER, 2007).

Já a teoria do funcional da densidade é um método *ab initio*, onde todos os cálculos são efetuados. Elaborada por Pierre Hohenberg e Walter Kohn, na DFT a função da densidade é tratada como uma variável da função da energia total do sistema (ALCÁCER, 2007). O gasto computacional, em relação a outros métodos *ab initio*, é consideravelmente menor.

No presente trabalho foram comparados os orbitais moleculares de três monômeros sintéticos, determinados A, B e C (Figura 1), que são obtidos partindo-se de uma fluoresceína e adicionando à sua estrutura piperazinas através de processos de aminoalquilação por reação de Mannich (HAYES *et al.*, 2013). Os estudos desses monômeros tem por finalidade o estudo do processo de transferência de energia entre estes monômeros através de simulações de dinâmica molecular e eletrônica acopladas.

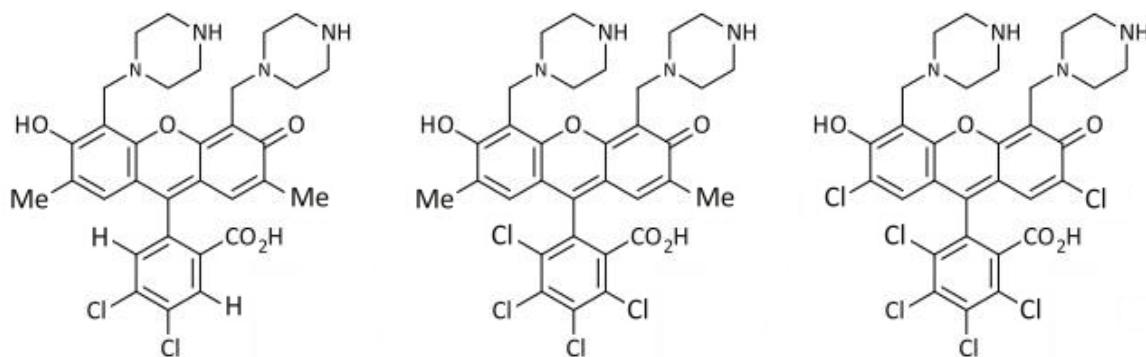


Figura 1: Monômeros A, B e C.

2. METODOLOGIA

Primeiramente as estruturas dos três monômeros foram obtidas utilizando o programa Avogadro(HANWELL *et al.*, 2012) e pré-otimizadas com uma ferramenta do próprio programa, processo que visa tornar os ângulos e distâncias entre os átomos mais próximos dos valores obtidos experimentalmente.

Após esta primeira etapa, foi obtida a estrutura de mínimo pelo método DFT utilizando o programa ORCA(NEESE *et al.*, 2019). Para isso as coordenadas espaciais obtidas no Avogadro foram copiadas para o arquivo de *input* do ORCA. Na otimização foi empregado o funcional híbrido B3LYP e a função de base def2-TZVP, juntamente com a aproximação RIJCOSX e a função de base auxiliar def2/J. Todos os cálculos foram realizados com a correção de dispersão D3BJ.

Com a estrutura otimizada pelo ORCA, foram realizados cálculos de estrutura eletrônica pelo método de Hückel estendido com o programa DinEMol(OLIBONI *et al.*, 2016). Os orbitais moleculares foram obtidos com o utilitário do ORCA, orca_plot, e com o executável do DinEMol e visualizadas, respectivamente, com os programas Gabedit(ALLOUCHE, 2010) e visual molecular dynamics(HUMPHREY *et al.*, 1996). As energias e os orbitais moleculares entre os dois métodos foram comparadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As estruturas otimizadas no nível de teoria B3LYP/def2-TZVP estão demonstradas na Figura 4. Todas estas estruturas apresentam a cadeia principal da fluoresceína planar e uma pequena variação nos ângulos formados entre esta e as piperazinas, encontrando-se no monômero C a diferença mais expressiva entre os ângulos formados: 113,9° e 121,7°. Não foi observada nenhuma mudança significativa na geometria dos monômeros relativo aos seus diferentes substituintes.

Em relação à densidade dos orbitais não houve diferença significativa quando comparados entre si os orbitais HOMO ou LUMO dos monômeros. Todos os HOMOs apresentaram densidade localizada sobre a piperazina e na ligação dupla com oxigênio da estrutura da fluoresceína, enquanto os LUMOs apresentaram densidade deslocalizada sobre variados pontos da fluoresceína.

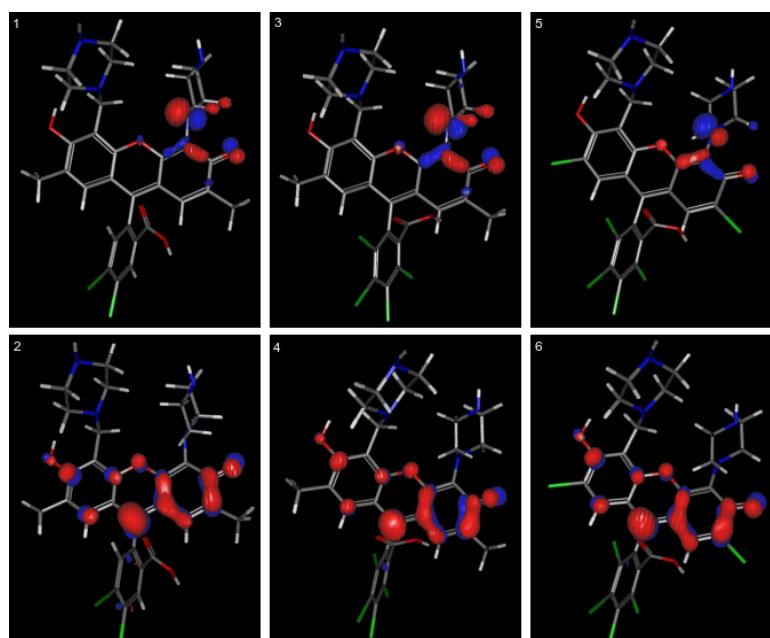


Figura 2: Orbitais HOMO dos monômeros A, B e C nas figuras 1, 3 e 5, respectivamente. Orbitais LUMO dos monômeros A, B e C nas figuras 2, 4 e 6, também respectivamente.

As energias obtidas para os orbitais HOMO e LUMO foram expressivamente diferentes. Como esperado, as energias obtidas pelo método de Hückel estendido foram maiores. As diferenças de energia dos orbitais moleculares para os três monômeros está apresentada na Tabela 1.

| Método/ Orbital | Monômero A - LUMO | Monômero B – LUMO | Monômero C – LUMO | Monômero A – HOMO | Monômero B – HOMO | Monômero C - HOMO |
|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Hückel | -12,9080 eV | -11,8192 eV | -11,6763 eV | -13,9322 eV | -13,0527 eV | -13,0267 eV |
| DFT | -2,4878 eV | -2,8113 eV | -3,0279 eV | -5,3456 eV | -5,4809 eV | -5,4755 eV |

Tabela 1: Energia dos orbitais LUMO e HOMO dos Monômeros A, B e C

Os orbitais moleculares também exibem grande diferença, como pode ser observado na Figura 5. Nota-se que os obtidos pelo método de Hückel estendido apresentam maior densidade, em especial os orbitais do monômero C.

Os orbitais HOMO e LUMO dos monômeros B e C apresentaram a densidade eletrônica deslocalizada pela estrutura da fluoresceína, com grande densidade em sua ramificação, exceção ao orbital LUMO do monômero C onde a densidade sobre a ramificação foi menor. O monômero A apresentou orbitais bem diferentes dos anteriormente citados. Além de diferirem entre si, o orbital LUMO foi o único orbital a apresentar densidade sobre a piperazina. Já no orbital HOMO a densidade centralizou-se especificamente no ácido carboxílico presente na ramificação da fluoresceína.

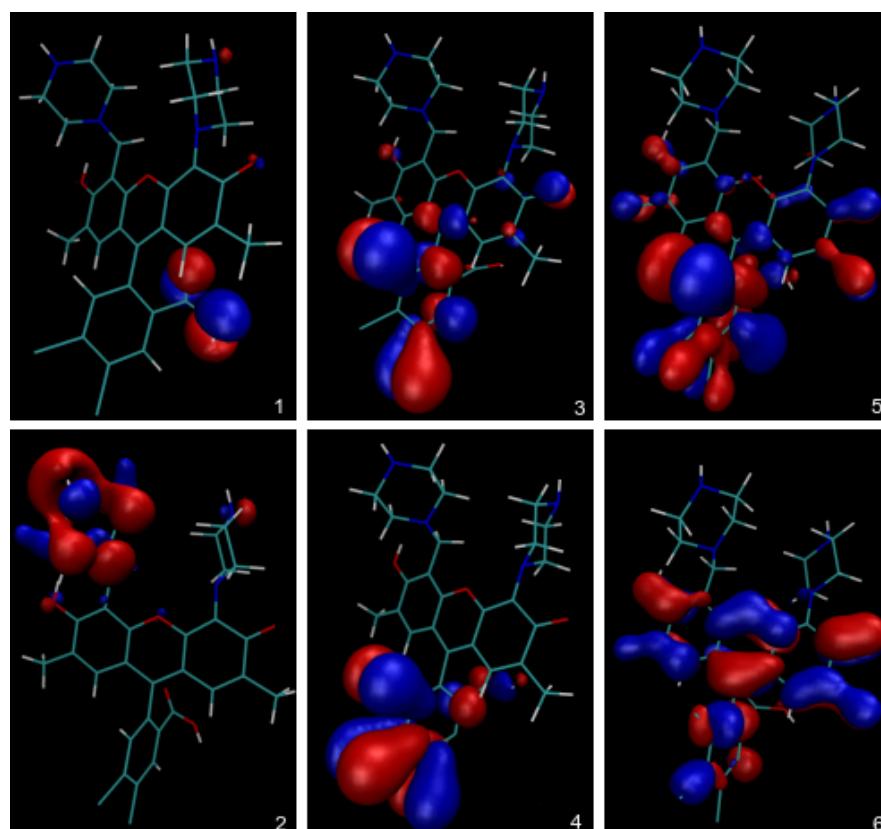


Figura 5: Orbitais HOMO dos monômeros A, B e C nas figuras 1, 3 e 5, respectivamente. Orbitais LUMO dos monômeros A, B e C nas figuras 2, 4 e 6, também respectivamente.

4. CONCLUSÕES

Com os dados apresentados é possível concluir que há uma grande discrepância nos resultados obtidos por DFT e pelo método de Hückel estendido. Na próxima etapa será realizada a parametrização do método EHT através do programa DinEMol para a realização de simulações de dinâmica eletrônica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCÁCER, L. *Introdução à Química Quântica Computacional*. Lisboa: IST Press, 2007.

HAYES, D.; GRIFFIN, G. B.; ENGEL, G. S.. Engineering Coherence Among Excited States in Synthetic Heterodimer Systems. *Science*. New York, v. 340, p. 1431-1434, 21 de junho de 2013.

DA SILVA OLIBONI, ROBSON; Bortolini, G. ; Torres, A. ; Rego, Luis G. C. . A Nonadiabatic Excited State Molecular Mechanics/Extended Hückel Ehrenfest Method. *Journal of Physical Chemistry. C*, v. 120, p. 27688-27698, 2016. Programa disponível em: <<https://github.com/lgrego/Dynemol>>. Acesso em: 22 de setembro de 2020.

NEESE, FRANK, The ORCA program system, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 2, n. 1, p.73-78, 2012. Programa disponível em: <<https://orcaforum.kofo.mpg.de>>. Acesso em: 22 de setembro de 2020.

HANWELL, MARCUS D.; Curtis, D.; Lonie, D.; Vandermeersch, T; Zurek, E.; Hutchison, G, “Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform” *Journal of Cheminformatics* 2012, 4:17. Programa disponível em: <<http://avogadro.cc>>. Acesso em: 22 de setembro de 2020.

ALLOUCHE, ABDUL-RAHMAN, Gabedit – A graphical user interface for computacional chemistry softwares, *Journal of Computacional Chemistry*, v. 32, p. 174-182, 2011. v. 32, p. 174-182, 2011. Programa disponível em: <<http://gabedit.sourceforge.net>>. Acesso em: 22 de setembro de 2020

HUMPHREY, W., Dalke, A. and Schulten, K., "VMD - Visual Molecular Dynamics", *J. Molec. Graphics*, vol. 14, p. 33-38, 1996. Programa disponível em: <<http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>>. Acesso em: 22 de setembro de 2020.